

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：84314

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14421

研究課題名（和文）金属被覆セルロースナノ繊維の開発とエネルギー伝導フィラーとしての展開

研究課題名（英文）Development of Metal-Coated Cellulose Nanofibers and Their Application as Energy-Conducting Fillers

研究代表者

野口 広貴（Noguchi, Hiroki）

地方独立行政法人京都市産業技術研究所・京都市産業技術研究所・次席研究員

研究者番号：50796167

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、樹脂用の電気及び熱伝導性フィラーへの適用を目的に、金ナノ粒子を密に担持したセルロースナノファイバー（CNF）を調製した。CNFへの金ナノ粒子の担持は、CNF表面のカチオン化処理、金イオンの吸着、還元三段階で行った。還元剤としてアスコルビン酸、還元処理時のCNF濃度を0.01 wt%とすることで、100 nm以下の均一な粒径の金ナノ粒子をCNF上に密に担持できた。得られた金ナノ粒子担持CNFを複合したポリプロピレンのフィルムを作製したところ、金を5vol%含むフィルムの場合で、面内方向に通電を確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子機器の飛躍的な高性能化に伴い、放熱や静電気除去、電磁遮蔽の重要性が高まっている。そのため、部材として熱及び電気伝導性樹脂が注目されているが、それらは伝導性フィラーを多量に添加して製造されているため、樹脂の強度や軽量性が損なわれている。アスペクト比の大きなフィラーほど、効率よく伝導特性を付与できることが知られているため、本研究では、表面を金ナノ粒子で被覆したセルロースナノファイバー（CNF）を調製し、樹脂フィラーへの適用を目指した。熱及び電気的特性だけでなく、特異な光学的特性や触媒能を有する金ナノ粒子をCNF表面に選択的かつ密に析出させた例は過去に報告がない。

研究成果の概要（英文）：In this study, Au nanoparticles densely immobilized onto cellulose nanofibers (CNFs) were developed to be applied as electrical and thermal conductive fillers for resins. The immobilization of Au nanoparticles onto CNFs were conducted in three steps: cationization of the CNFs surface, adsorption of Au ions, and reduction. By using ascorbic acid as the reducing agent and CNFs concentration of 0.01 wt% during the reduction process, Au nanoparticles with a uniform particle size of less than 100 nm were successfully densely immobilized onto CNFs. This is the first time that gold nanoparticles have been densely immobilized onto CNFs in contact with each other, as demonstrated in this study. Besides, immobilization amount of Au nanoparticles could be controlled. The composite films of polypropylene and Au-CNPs shows conductivity of in-plane direction in the case of the film containing 5 vol% gold.

研究分野：高分子

キーワード：セルロースナノファイバー 金ナノ粒子 導電性 複合樹脂

課題題目「金属被覆セルロースナノ繊維の開発とエネルギー伝導フィラーとしての展開

1. 研究開始当初の背景

近年、発展著しい先端電子デバイスの開発において、安定した製品性能を発揮するために、静電気の除去や電磁遮蔽、放熱がますます重要となっている。そのため軽量性や成形性に加え、電気伝導性や熱伝導性を有する樹脂（エネルギー伝導性樹脂）への要求性能が高度化している。エネルギー伝導性樹脂は、一般的にミリ～マイクロスケールの無機フィラーが複合されており、フィラー同士が樹脂中で接触することでエネルギーの経路（パス）を形成し、エネルギー伝導性が発現する。そのため、例えば導電性フィラーであるグラファイトでは、十分なパスを形成するために、30 vol%以上の複合が必要となる[1]。しかしながら、大量添加は、樹脂の脆化や比重の増加を招く。このような背景のもと、少量添加で効率よく伝導パスを形成可能で、樹脂の特性を損なわないフィラーの開発が求められている。

2. 研究の目的

樹脂内部におけるエネルギーのパスは、アスペクト比の小さな球状粒子よりも、アスペクト比の大きなシートやファイバー等のフィラーの方が形成されやすいことが知られている[2]。そこで本研究では、伝導パスを樹脂内部に効率よく形成可能な高アスペクト比のフィラーを開発するため、幅 3-100 nm で長さ 100 μm 程度[3]の、非常に大きなアスペクト比を持つセルロースナノファイバー（CNF）に着目した。CNF の表面を金属結晶の成長場として活用し、金属を密に析出、担持することで被覆し、エネルギー伝導性のナノ繊維フィラーの開発を目指した。被覆する金属として、電気陰性度が高く還元析出が容易で、さらに伝導性を阻害する表面酸化が起こりにくい金を選択した。

3. 研究の方法

本研究では、CNF を金で被覆するためにカチオン化した CNF (c-CNf) に金イオンを吸着し、還元することで CNF 表面に金を析出、担持させた。CNF のカチオン化は、セルロースの水酸基に四級アンモニウム基を導入する Song らの手法 [4] を参考に、カチオン化変性度 (DS、セルロースを構成するグルコースユニットの 3 つのヒドロキシル基の内、四級アンモニウム基が導入された個数) が 0.07、0.13、0.17、0.23 の c-CNf を調製した (図 1)。なお、本報告において、金イオンとはテトラクロロ金(III)酸四水和物が水中で解離したテトラクロロ金(III)酸イオンを指す。

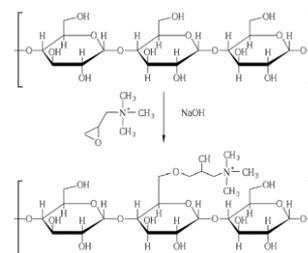


図 1 CNF のカチオン化

3.1 CNF 表面への金の担持

3.1.1 カチオン化変性度が金の担持に与える影響

カチオン化変性度が異なる c-CNf (DS=0.07、0.13、0.17、0.23) と未変性の CNF (DS=0) を使用して、CNF 表面における金の担持への影響を調査した。

各 CNF 50 mg をテトラクロロ金(III)酸水溶液 100 mL [金元素(Au)を 50 mg 含む] に添加し、30 分間攪拌することで金イオンを吸着した。その後、遠心分離機でデカンテーションを行い、CNF に未吸着の金イオンを除去した。金イオンを吸着した各 CNF をイオン交換水 100 mL に再度分散し、クールバスで攪拌しながら 2°C に冷却した (還元剤として使用する水素化ホウ素 (NaBH₄) の急激な分解を抑制するため)。この分散液に、過剰量の NaBH₄ を溶解した水溶液 (50 mg/10 mL、2°C) を滴下し、金イオンを還元した。還元後、遠心分離機を用いたデカンテーションで、エタノール 50% 水溶液、エタノール、*t*-ブチルアルコールの順に溶媒置換を行い、凍結乾燥し、金を担持した CNF (Au-CNf) を得た。

3.1.2 金イオンの添加量と還元条件が金の担持に与える影響

金イオンの添加量、還元条件 (還元剤種類、CNF 濃度) が CNF 表面への金の担持に与える影響を調査した。本検討では、DS=0.13 の c-CNf を使用した。還元剤として、NaBH₄ 及びアスコルビン酸 (ASA) を使用した。調製条件を表 1 及び 2 にまとめる。50 mg の c-CNf を 0.1 もしくは 0.01wt% になるようにイオン交換水に分散後、c-CNf に対して Au が表 1、2 に示す重量比率となるように金イオンを加え、30 分間室温で攪拌した。この分散液に、3.1.1 における操作とは異なり、CNF に未吸着の金イオンを除去せずに、還元剤として NaBH₄ を使用する場合には 2°C、ASA を使用する場合には室温条件で攪拌しながら還元剤を溶解した水溶液を滴下した。なお、NaBH₄ は金イオンに対して 10 mol 等量、ASA は 1.2 mol 等量使用した。2 時間攪拌後、水洗、ろ過して未反応の金イオン、還元剤及び CNF に担持されていない金の析出物を除去し、Au-CNf の水分散液を得た。さらに、3.1.1 と同様の操作で溶媒置換と凍結乾燥を行い、Au-CNf-1-7 を得た。

3.2 樹脂との複合

金ナノ粒子が凝集することなく密に CNF へ担持された Au-CNF-6 と PP の粉末を水中で超音波分散後、ろ過して混合体を得た。この混合体を十分乾燥後、190°C で熱プレスし、Au-CNF と PP の複合フィルムを得た。なお、複合フィルム中に含まれる Au が全体の 0.5、5 vol% となるように複合した。

4. 研究成果

4.1 カチオン化変性度が金の担持に与える影響

3.1.1 の方法で DS=0.07、0.13、0.17、0.23 の c-CNF 及び未変性の CNF (DS=0) に金イオンの吸着及び還元処理を行った。図 2 は、未変性の CNF と DS=0.23 の c-CNF 分散液に関する、金イオンの吸着及び還元処理後の外観である。未変性の CNF では変化がなかったが、c-CNF では、金イオンの吸着によって黄色く変色し、還元処理後は金ナノ粒子に特徴的な赤紫色に変色した。

Au-CNF に担持された金の量は、熱重量分析 (TGA) で室温から 800°C まで昇温した後の残渣率 (TGA 残渣率) として算出した。図 3 は得られた各 Au-CNF の TGA 残渣率を DS に対してプロットした結果である。未処理の CNF で残渣率 1.3 wt% であったが、DS の増加に従い残渣率も増加した。最も大きな DS=0.23 の c-CNF を使用した Au-CNF の場合では、残渣率 14.7 wt% であった。この Au-CNF の電子顕微鏡観察像を図 4 に示す。二次電子像 (図 4(a)) と EDS による金のマッピング (図 4(b)) から、繊維全体に金が存在していることが確認できた。図 4(c) は FE-SEM で観察した反射電子組成像である。金ナノ粒子であると考えられる粒径 100 nm 未満の粒子が CNF 表面に独立して存在する様子を観察できた。以上の結果から、①CNF への金イオンの吸着及び還元操作によって、CNF 表面に金をナノ粒子として析出し担持させることが可能であること、②CNF の DS が高いほど、CNF 表面への金の担持量 (TGA 残渣率) が増えることが確認できた。

一方、本検討で使用した最も DS の大きな c-CNF の場合でも、CNF 表面を金ナノ粒子で密に被覆するのに十分な量の金イオンを吸着できないことも明らかとなった。そこで、4.2 の検討では、c-CNF 表面に継続的に金イオンが供給され、吸着するように、未吸着の金イオンを除去せずに、還元剤を添加する方法を採用した。

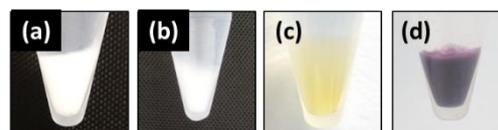


図 2 金イオンの吸着及び還元後の外観
(a) 未変性 CNF、金イオン吸着処理後
(b) 未変性 CNF、還元処理後
(c) c-CNF (DS=0.23)、金イオン吸着処理後
(d) c-CNF (DS=0.23)、還元処理後

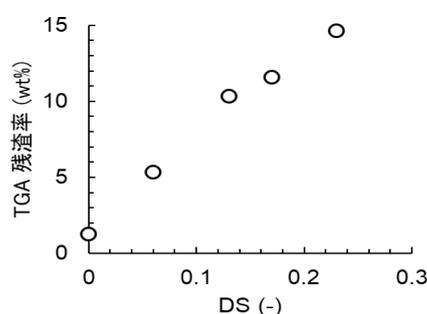


図 3 DS と金ナノ粒子担持後の TGA 残渣率の関係性プロット

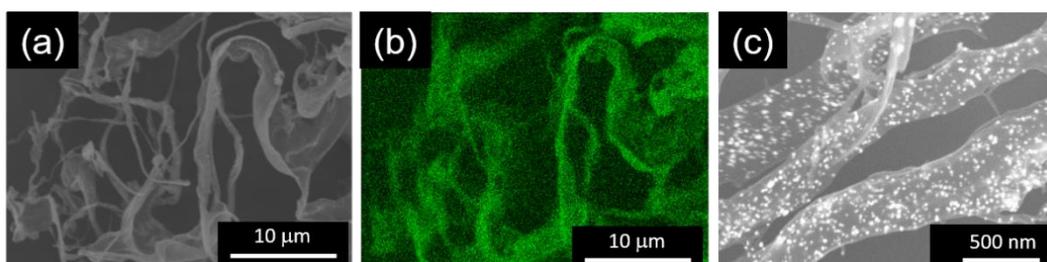


図 4 金イオンを吸着した後、還元処理を行った c-CNF (DS=0.23) SEM 観察像 (a) 二次電子像、(b) EDX 観察像 (Au マッピング)、(c) 反射電子組成像

4.2 金イオンの添加量と還元条件が金の担持に与える影響

4.2.1 CNF に対する金イオンの添加量の影響

3.1.2 に示す手順で、金イオンの添加量が CNF 表面の金ナノ粒子担持量に与える影響を調査した。調製条件及び得られた結果を表 1 にまとめる (Au-CNF-1-4)。なお、本検討では DS=0.13 の c-CNF を使用した。さらに大きな DS の c-CNF は水溶性が高く、カチオン化処理時に、収率が極端に低下するためである。また、還元時の c-CNF 濃度は 0.1 wt%、還元剤には NaBH_4 を使用し、還元温度は 2°C とした。

各 Au-CNF の TGA 残渣率に示す通り、金ナノ粒子の担持量は金イオンの添加量に従って増加し、使用した金イオンの量から試算した理論値に近い値となった。得られた Au-CNF をそれぞれプレスフィルム化し、低抵抗率計を用いて導電率を測定したところ、Au-CNF-1 では測定範囲外 (10^7

Ω 以上の抵抗)となり導電性がないことを確認した。一方、Au-CNF-2~4ではいずれも導電性があり、金の担持量(TGA残渣率)が多いほど導電率も高かった(表1)。

図5に、Au-CNF-1とAu-CNF-3のFE-SEM観察像を示す。Au-CNF-1~4のいずれも、CNF表面に100 nm未満の金ナノ粒子が担持されていた。Au-CNF-1では粒子の分布が疎らであり、導電性が発現しなかった原因であると考えられる。一方、CNF-2では一部の繊維が、CNF-3、4では、ほぼ全ての繊維が、金ナノ粒子の凝集物に埋もれていた。強力な還元剤である NaBH_4 を使用したことで、CNF表面以外でも一挙に還元が進行し、析出したナノ粒子が凝集したためであると考えられる。そこで、4.2.2では、 NaBH_4 よりも還元力の弱いASAの使用や、還元時の濃度について検討した。

4.2.2 還元剤の検討/c-CNF濃度の検討

金ナノ粒子の析出速度を緩やかにし、CNF表面で選択的に析出させることを目的に、 NaBH_4 と比較して還元力の弱いASAを用いた還元を検討した。還元時のc-CNFの濃度を、0.1wt%と0.01wt%の2条件(Au-CNF-5、6)とした。比較として、c-CNFの濃度が0.01wt%の条件で NaBH_4 を用いた還元も行った(Au-CNF-7)。調製手順は3.1.2に従い、調製条件と結果は表2にまとめる。図6はAu-CNF-5~7のFE-SEM観察像である。 NaBH_4 を用いたAu-CNF-7では、0.1wt%のc-CNF濃度で処理を行ったAu-CNF-3(表1及び図5-(b))と比較して凝集が大幅に改善した。しかしながら、金元素の使用量に基づくTGA残渣率の試算値が83.3wt%であるのに対し、実測値が69.9wt%であることから、2割程度の金イオンがCNF表面外で析出し、担持されなかったことを示唆している。一方、ASAを還元剤として使用したAu-CNF-5、6では、TGA残渣率が77.2、79.2wt%と、ほぼ試算値通りにCNF表面に担持された。FE-SEM観察を行ったところ、CNF濃度が0.1wt%の条件で還元を行ったAu-CNF-5では、粒子が繊維幅を超えて直径1ミクロン程度に成長し(図6(a))、一部の粒子間で凝集が発生していた。それに対し、CNF濃度が0.01wt%の条件で還元を行ったAu-CNF-6では、繊維や金ナノ粒子が凝集することなく、100 nm以下の金ナノ粒子がCNF表面に緻密に担持されていた(図6(b))。

各Au-CNFの導電率を測定した結果、 NaBH_4 を使用して調製したAu-CNF-7では 9.63×10 S/mとなった。これは、TGA残渣率が同程度のAu-CNF-2と比べて百分の一程度である(表1)。Au-CNF-7では、Au-CNF-2よりも金ナノ粒子の分布が均一であるため、粒子同士の接触が不連続な個所が多くなったことが原因であると考えられる。ASAを使用したAu-CNF-5では、Au-CNF-2やAu-CNF-7よりもTGA残渣率が高いにもかかわらず、導電性がなかった。他のAu-CNFでは、CNFの表面を覆い隠すように金ナノ粒子が析出しているのに対して、Au-CNF-5では粒径が大きいために、導電性のないCNFの表面がむき出しとなっていることが原因である可能性がある。一方、本研究で最も緻密に金ナノ粒子でCNFを被覆できたAu-CNF-6の導電率は、 6.55×10^4 S/mとなった。高導電性フィラーとして利用されているグラファイトの導電率が 10^{4-5} S/m程度であることや、繊維

表1 金イオン添加量の影響

No.	調製条件		結果		
	c-CNF : Au ¹⁾ (wt : wt)	TGA残渣率 (wt%)		導電率 (S/m)	繊維の状態
		試算値 ²⁾	実測値		
Au-CNF-1	1 : 1	50.0	46.6	-	分散
Au-CNF-2	1 : 3	75.0	70.8	8.97×10^3	一部凝集
Au-CNF-3	1 : 5	83.4	83.9	2.26×10^4	凝集
Au-CNF-4	1 : 15	93.8	92.8	1.71×10^5	凝集

還元時のc-CNFの濃度は0.1wt%、液温は2°C、還元剤には NaBH_4 を使用した。

1) テトラクロロ金(III)酸四水和物中の金元素(Au)相当の重量

2) 調製に使用したCNFとAuの総重量に対するAuの割合として算出

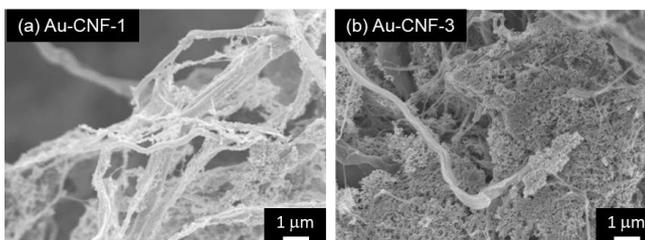


図5 Au-CNF-1及び3のFE-SEM観察像

表2 還元剤種類及びc-CNF濃度の影響

No.	調製条件			結果			
	還元剤種類	還元温度	c-CNF濃度 (wt%)	TGA残渣率 (wt%)		導電率 (S/m)	繊維の状態
				試算値*	実測値		
Au-CNF-5	ASA	室温	0.1	83.3	77.2	-	一部凝集
Au-CNF-6	ASA	室温	0.01	83.3	79.2	6.55×10^4	分散
Au-CNF-7	NaBH_4	2°C	0.01	83.3	69.9	9.63×10	分散

c-CNFとテトラクロロ金(III)酸四水和物中のAuの重量比を1:5として調製した。

*調製に使用したCNFとAuの総重量に対するAuの割合として算出

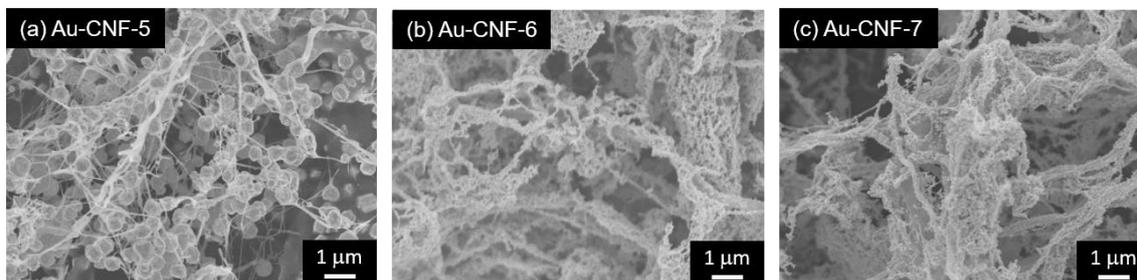


図6 Au-CNF-5~7のFE-SEM観察像

が分散状態を維持したまま金ナノ粒子による被覆を達成していることから、4.3 で実施する Au-CNF と樹脂との複合化の検討には、Au-CNF-6 を使用した。

4.3 Au-CNF 複合 PP の導電性

Au-CNF-6 と PP を用いて複合フィルムを作製した。フィルムの外観を図 7 に示す。図 7(a) は 0.5 vol%、(b) は 5 vol% の金を含んでいる。

低抵抗率計を用いてフィルム表面の導電率を測定したところ、いずれのサンプルも導電性が確認できなかった。そこで、カッターでフィルムを切断し、切断面（面内方向）の通電試験を実施した。なお、断面積が小さく低抵抗率計での評価が難しいことから、試験にはデジタルマルチメータを用いた。その結果、金を 5vol% 複合したフィルムでは、通電を確認できた。このことから、金を 5vol% 複合したフィルムの場合では、樹脂内部で導電パスが形成され

ているが、樹脂への分散性の問題でフィルムの表面に Au-CNF が露出しておらず、結果として、フィルム表面に導電性が発現しなかったものと考えられる。しかしながら、面内方向で数十 vol% ではなく、5 vol% の金の複合で導電性が発現したことは、従来型の微粒子状フィラーよりも効率よくパスを形成できたことを示唆している。

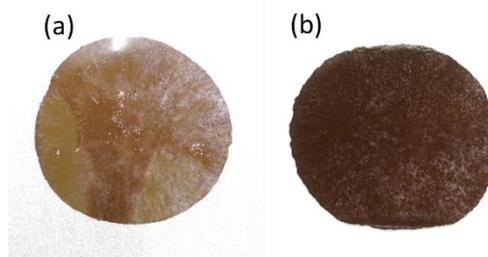


図 7 Au-CNF 複合 PP フィルム
(a) Au 0.5 vol%、(b) Au 5.0 vol%

5. 結言

カチオン化処理を行った CNF に金イオンを吸着させ、還元処理を行うことで、CNF 表面で選択的に金ナノ粒子を析出させ、金ナノ粒子を密に担持した CNF を調製することに成功した。得られた金被覆 CNF の導電率は、導電性フィラーであるグラファイトに近い 8.97×10^3 S/m であった。金の導電率が 4.3×10^7 S/m であることを考えると、本研究で得られた Au-CNF の導電率は向上の余地がある。Au-CNF を PP と複合したフィルムは、Au-CNF の分散性に課題があり、フィルム表面での通電は確認できなかったが、金を 5vol% 複合したフィルムの場合では、面内方向への通電を確認できた。一般的なフィラーよりも少量で導電パスを形成できたことは、本研究のコンセプトが適切であったことを示唆している。

金被覆条件の最適化と樹脂への分散性向上に関する研究を継続し、高性能なフィラーの開発に貢献する。

引用

- [1] A. Caradonna, C. Badini, E. Padovano, M. Pietroluongo. *Materials*, 2019, 12(9), 1522.
- [2] A.M. Nasab, T.L. Buckner, B. Yang, R. Kramer-Bottiglio. *Adv. Mater. Technol.*, 2021, 7 (5), 2100920.
- [3] TS20477:2017 : Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial
- [4] Y. B. Song, J. Zhang, W. P. Gan, J. P. Zhou and L. N. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 1242.
- [5] K. Daicho, T. Saito, S. Fujisawa, A. Isogai, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, 1, 10, 5774.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hiroki Noguchi, Toshifumi Inouchi, Akihiro Ito, Takeshi Semba
2. 発表標題 Development of densely gold nanoparticles immobilized cellulose nanofibers for functional fillers
3. 学会等名 International symposium on fiber science and technology (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 野口広貴、井内俊文、伊藤彰浩、仙波健
2. 発表標題 無電解めっき法を利用したセルロースナノファイバーへの金属ナノ粒子の担持と機能性フィラーとしての展開
3. 学会等名 2023年 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2023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
---------	---------