

木材由来ナノ繊維の 自在な配向制御やパターニングを可能とする 電気泳動的構造制御技術

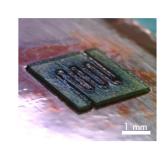






大阪大学 產業科学研究所 自然材料機能化研究分野 助教 春日 貴章

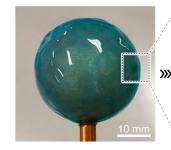
パターニング

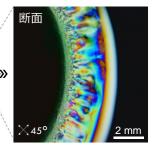


フィルム **立体成型**



複雑な階層構造制御



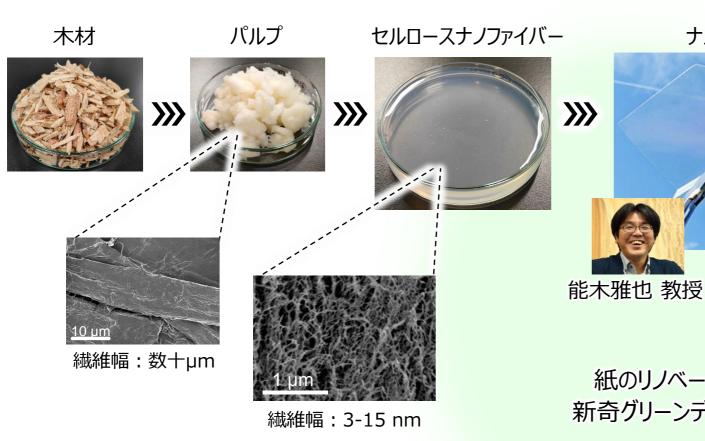


2023年2月2日



大阪大学産業科学研究所 自然材料機能化研究分野

-セルロースナノファイバー/ナノペーパーの機能解明・用途開拓-



ナノペーパー



>>>

CNFの電気的性質に注目

「土に還る」センサデバイス



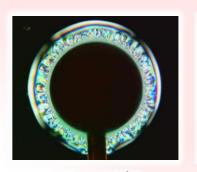
講演者

紙のリノベーションによる 新奇グリーンデバイスの創製



古賀大尚 准教授

CNFの電気的構造制御 (本講演)



配向制御



複雑形状



セルロースナノファイバー(CNF)の原料・製法・特徴

原料:

植物全般(木材、竹、綿、他)、海藻、ホヤ

製法:

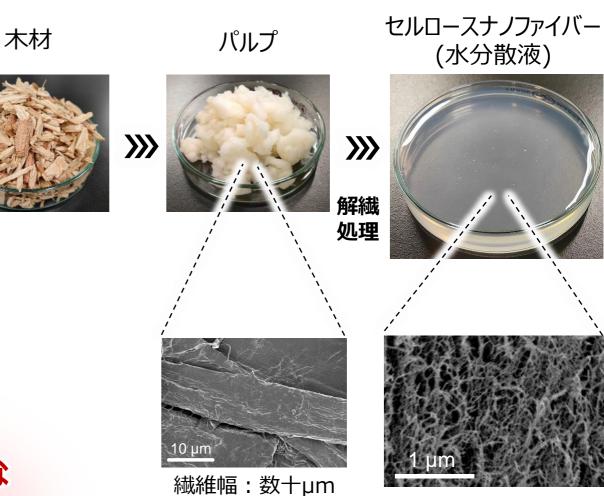
ダウンサイジング(解繊)処理

自然のままの 繊維を利用

- 機械的解繊処理
 - 高圧ホモジナイザ、グラインダ、他
- 化学処理による易解繊化処理
 - TEMPO酸化処理、他

特徵:

軽量、高強度、高耐熱、高透明、 高比表面積、耐薬品性、生分解性 持続可能な 高機能ナノ繊維





CNFの生産キャパシティは増大しているが、市場は未だ限定的



CNFの生産能力: **1000 t/年**以上 (2021)



CNFの実際の生産量:50 t/年程度 (2021)

矢野経済研究所「セルロースナノファイバー世界市場に関する調査を実施(2022年)」 https://www.yano.co.jp/press-release/show/press_id/2959

要因の一つ: キラーアプリケーションの不足

→ CNFならではの特性を活かした、大量使用が 見込める用途(アプリケーション)が必要

環境省「脱炭素・循環経済の実現に向けたセルロースナノファイバー利活用ガイドライン」より抜粋



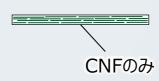
CNFの用途:フィルム・ゲル・複合材など様々だが、実用化は一部に留まる

CNF/水分散液

フィルム(ナノペーパー)、他



断面イメージ



乾燥

外観



>>> 疎水化 脱水 樹脂複合

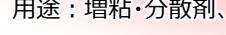
実用化が進行

(少量添加で性能発揮)





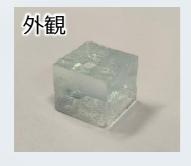
用途:コーティング、回路基板、他

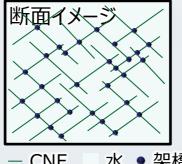


用途:高強度化、低線熱膨張、他

樹脂複合

ハイドロゲル





- CNF 水 ● 架橋点

用途: 增粘•分散剤、他

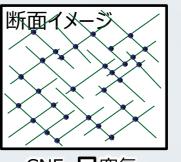
ゲル化 (架橋)

超臨界乾燥など



エアロゲル





CNF □空気

用途:医療応用、他

用途:透明断熱材、フィルタ、他



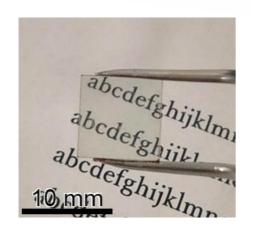
CNFの特性を踏まえた上で、CNFならではの用途を考える・開拓する

CNFは優れた特性を多数有する:

但し、1点突破できる優位性は少ない

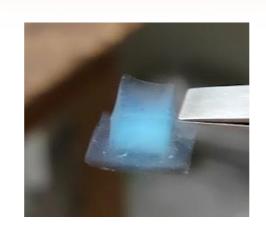
(一つ一つの特性については同等か上位の材料が存在)

CNFならではの新規用途 → CNFが持つ複数の特性が嚙み合った用途



例:透明材料(樹脂複合、他)

(高透明+高強度+低線熱膨張、他)



例: 多孔体(断熱、粒子捕集、他)

(高強度+高比表面積+耐薬品性、他)



例:**環境調和**材料

(持続可能性+〇〇〇)



CNFの用途開拓における課題の一つ:ハンドリングに特殊な知識・技術が必要

「CNFの@@(特性)が使えそう or CNFを試してみたい」



CNFを入手

(近年だと、CNFの入手は比較的容易に 例:第一工業製薬など)



自社で少しテストするも、ハンドリングの問題で中断

例:既存の装置をそのまま利用することが困難(成膜など)

例:ごく単純な試行は出来ても、CNFを利用する意義が見えない

(複数の特性を嚙み合わせるところまで試行が進まない)

例:成膜

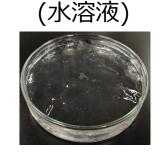
パルプ





CNF

(水分散液)



変性セルロース



紙漉き





CNFの素性に よって多種多様





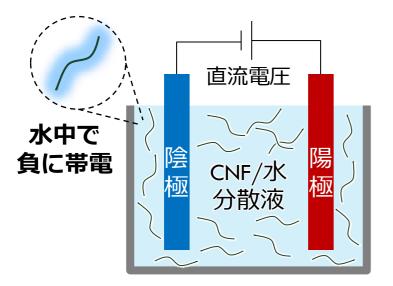


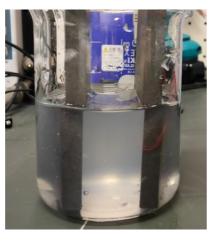
塗布・スプレー

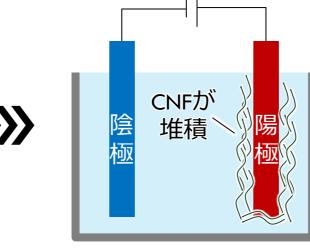
もっと気軽に、簡単な手順でCNFを利用できる & CNFならではの成型・構造制御技術が必要?

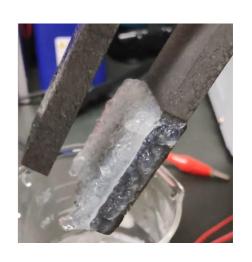


2019年頃~: セルロースナノファイバー(CNF)の電気泳動堆積現象に着目









- ① CNFは水中で負(-)に帯電した状態で分散
- ② 分散液に陽極、陰極となる二本の電極を 差し込み、直流電圧を印加

③ 負(-)に帯電したCNFが陽極(+)へ と電気泳動し、陽極の周囲に堆積

当初は単純なCNFの濃縮技術として注目 (系内全体の水分量はほぼ変化しないので、低エネルギーで濃縮可能)

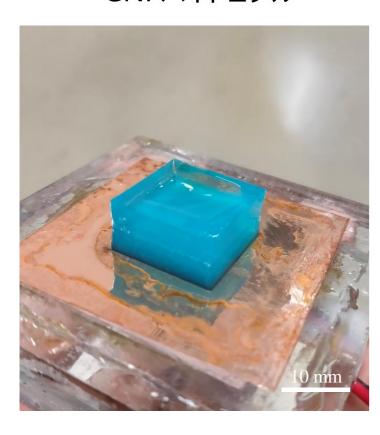
→「バイオファイバー分散体の製造方法」・ 特願2020-102410 ・ 国立大学法人大阪大学



2020年頃~:電極材料や印加電圧を変更しながら試行錯誤

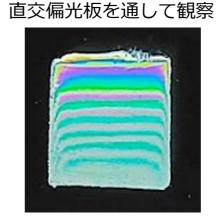
→ 電気泳動堆積したCNFが配向していることを発見

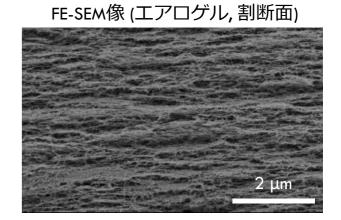
電極上に形成された CNFハイドロゲル



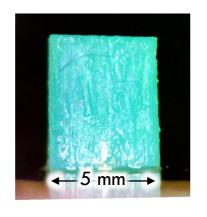
低い電圧(DC 1 V)でCNFを堆積 → CNFが陽極に対して水平に配向

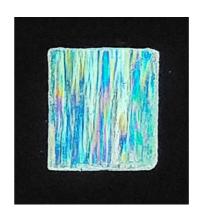
外観 ← 5 mm →

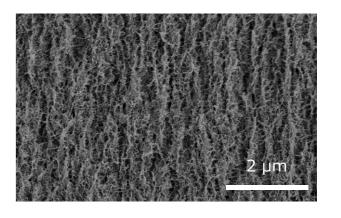




高い電圧(DC 40 V)でCNFを堆積 → CNFが陽極に対して垂直に配向







検証・用途開拓を進める → 本技術の誕生



本技術の特徴:「ワンステップ」でCNFを任意の高次構造・形状に固定可能

・市販の希薄なCNF/水分散液を出発原料として、「ワンステップ」で CNFを配向状態で固定可能

既存の技術で配向CNF材料を作製しようとした場合、

- CNF水分散液の濃縮/濃度調整
- 配向制御 (電場/磁場印加、吐出、他)
- 固定 (ハイドロゲル化)
- 後成型

などのプロセスが必要

本技術:

電圧印加のみ

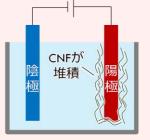
・簡便な手順でありながら、「電極上」に「任意の配向状態」かつ「任意の厚み」でCNFを固定できるため、幅広い用途が期待

CNF/水分散液 (出発原料、市販品)



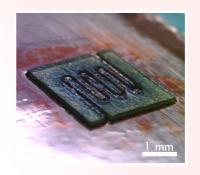
本技術

CNF電気泳動堆積

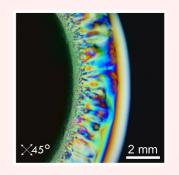




簡便さ・自由度の高さを活かした多種多様な用途展開



パターニング



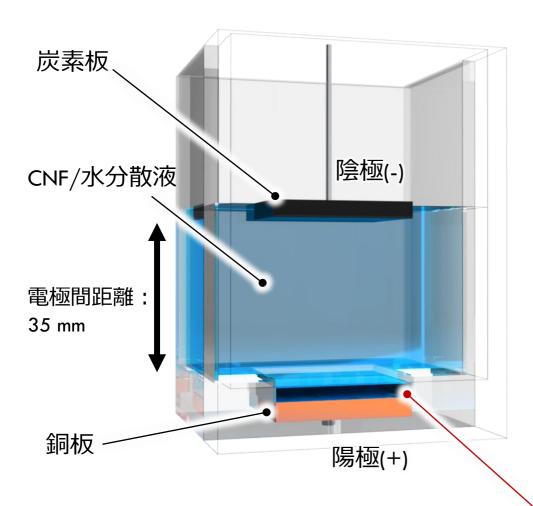
生体模倣



乾燥成型



本技術の適用に必要な装置等



必要物品:

①CNF/水分散液

0.2 wt% TEMPO酸化CNF/水分散液を使用 (レオクリスタ, 第一工業製薬)

- ② 容器 分散液の保持及び電極の固定ができればOK
- ③ **1対の電極** 陽極:銅板、陰極:炭素板を使用
- ④ 直流電源数千円程度のものでもOK

基本的には この4点のみ必要

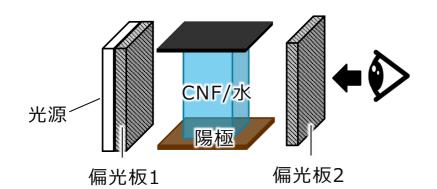
手順:電極間に直流1~40 Vを印加



CNFが陽極上に配向状態で固定(ゲル化)

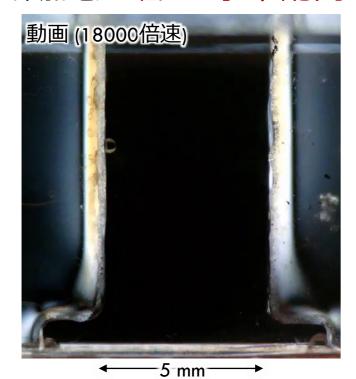


印加電圧に応じて、CNFが電極上に水平/ランダム/垂直配向状態で固定①



直交偏光板を通して真横からCNFハイドロゲルの形成過程を観察

印加電圧:低 ⇒ 水平配向



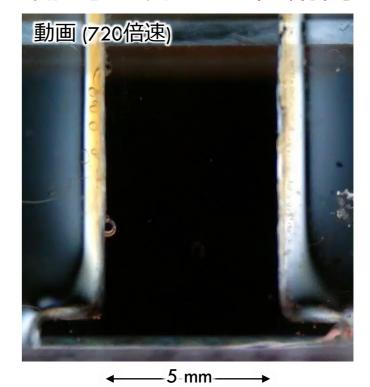
条件: DC 1 V, 48 h

印加電圧:中 ⇒ ランダム配向



条件: DC 10 V, 5 h

印加電圧:高 ⇒ 垂直配向



条件: DC 40 V, 2 h

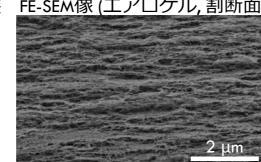


印加電圧に応じて、CNFが電極上に水平/ランダム/垂直配向状態で固定②

水平配向CNF八イドロゲル (DC 1 V印加)

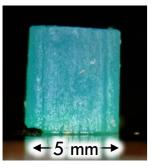
外観

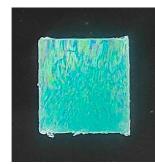
直交偏光板を通して観察 FE-SEM像 (エアロゲル, 割断面)

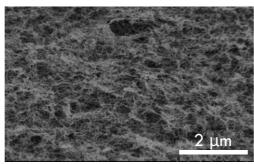


←5 mm →

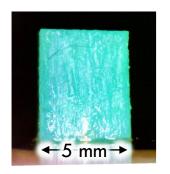
ランダム配向 CNF八イドロゲル (DC 10 V印加)

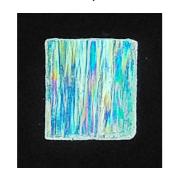


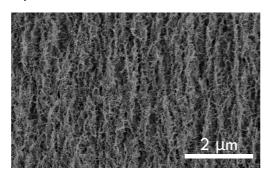


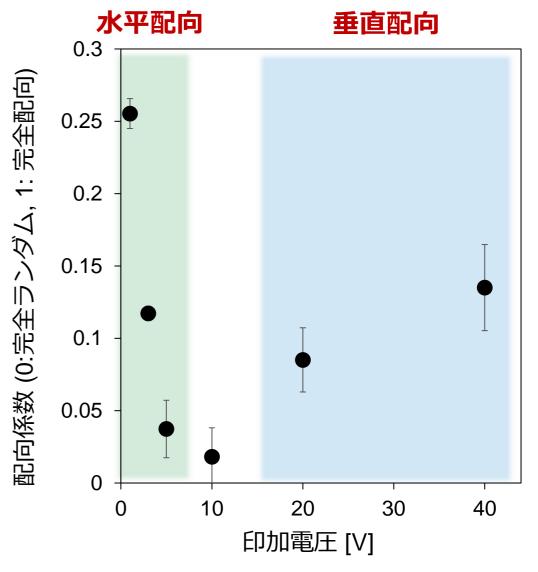


垂直配向CNF八イドロゲル (DC 40 V印加)









測定方法:透過型X線回折(広角)

サンプル:超臨界乾燥で調製したエアロゲル



配向状態によってCNFハイドロゲルの物性が変化

異方的な圧縮弾性率

<u>水平配向CNF八イドロゲル (8-9 wt%)</u>

垂直圧縮:1889 [kPa] < 水平圧縮:804 [kPa]

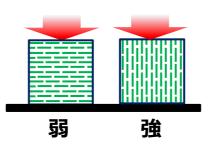
2.3倍

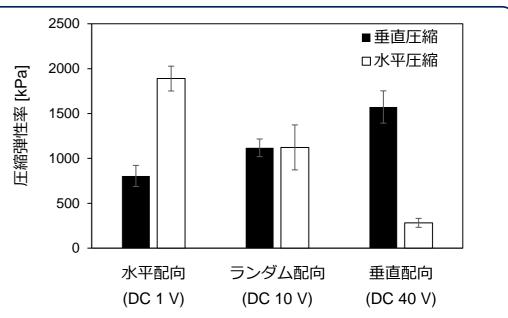
<u>垂直配向CNF八イドロゲル (8-9 wt%)</u>

垂直圧縮:1572 [kPa] > 水平圧縮:282 [kPa]

5.5倍







水平配向CNF八イドロゲル ⇒ 平滑 & 低摩擦

銅板 + 水 (コーティングなし)

水平配向CNF コーティング





摩擦係数(CNFハイドロゲル

従来手法: μ = 0.24

水平配向:μ = 0.07

3分の1以下

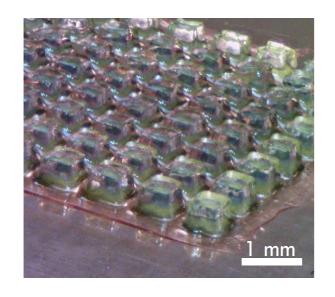


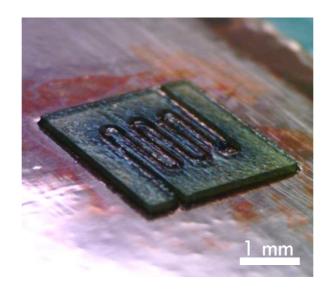
本技術の応用例

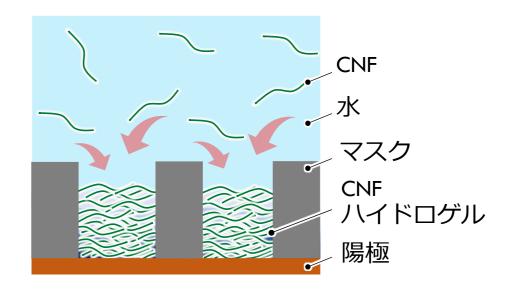
パターニング・複雑な高次構造(生体模倣など)

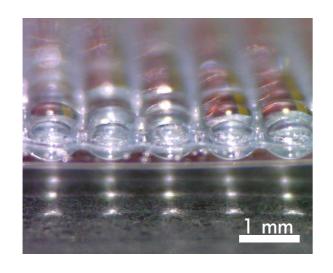


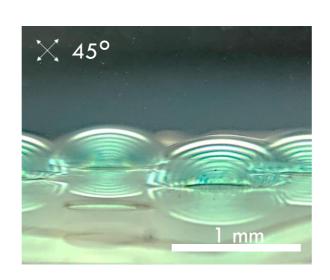
応用例①:マスク(孔の開いた板)を電極に被せる → パターニング可能



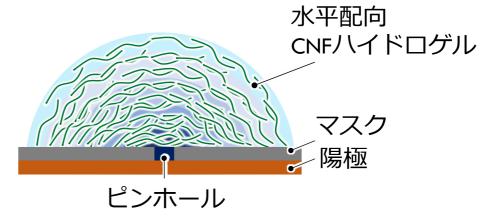












CNFは電極の露出部のみに堆積 → 狙った場所にCNFを固定可能



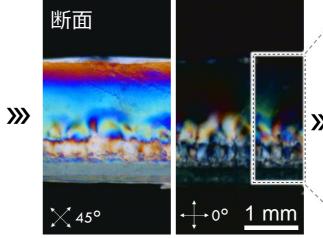
応用例②:異なる配向で積層も可能 → 生体模倣 や 構造最適化 も容易

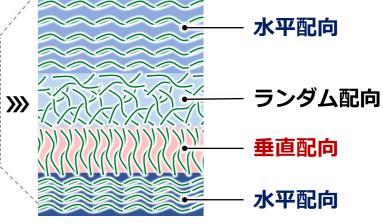
印加電圧を途中で変化



配向状態も変化

10 mm

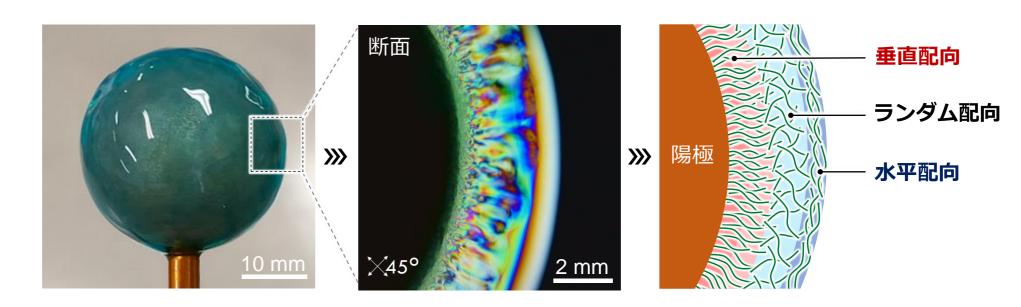




複雑な生体組織

(例:軟骨)を模倣した

構造も容易に作成可能



電極形状は自由(電極表面に対して一定の厚みでCNFが堆積)



本技術の応用例

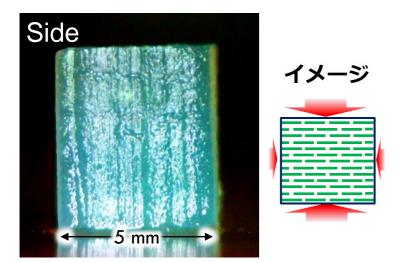
乾燥収縮制御·乾燥成型

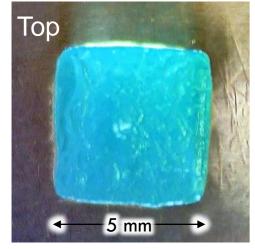


異方的に配向したハイドロゲルは異方的に乾燥収縮する

水平配向 (DC 1 V)

動画 (1000倍速)

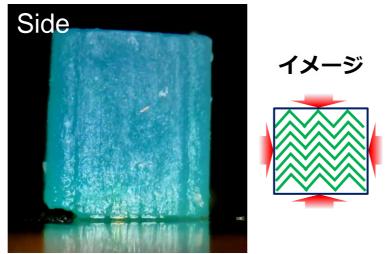


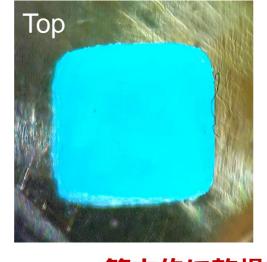


板状に乾燥収縮

ランダム配向 (DC 10 V)

動画 (1000倍速)

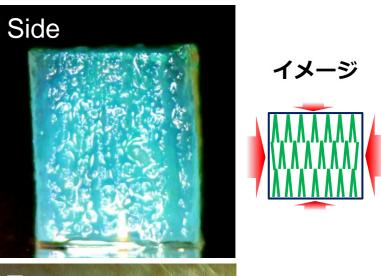




等方的に乾燥収縮

垂直配向 (DC 40 V)

動画 (1000倍速)

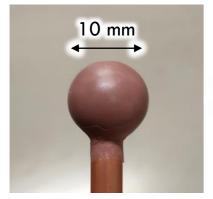




棒状に乾燥収縮



応用例③:複雑形状の電極(型)に水平配向でCNFを固定 → フィルム立体成型も可能

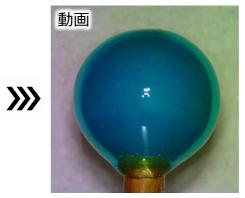






直交偏光板を通して観察

CNFを水平配向で固定



乾燥時に割れない



立体成形CNFフィルム

継ぎ目のない様々な立体形状を実現可能

>>>>



複雑形状



筒 (ボトル)



マウスピース

銅電極を使用して作製したフィルム

⇒銅イオン担持による**抗ウィルス効果を保持**

>>>

除去

フィルムに接触した

新型コロナウィルス(SARS CoV-2)の99.8%が不活性化

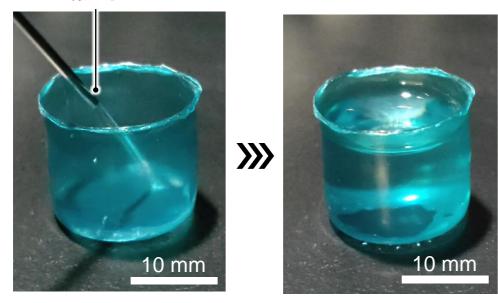
注:銅イオンは塩酸洗浄等で除去することも可能



本技術で作製したCNF乾燥成型体 → 吸水しにくく、熱に強い

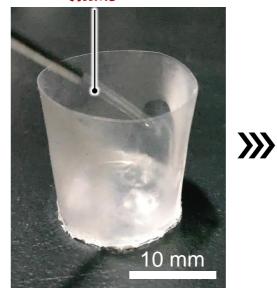
CNF製コップ

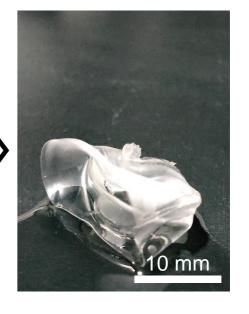
熱湯



ポリ乳酸(PLA)製コップ

熱湯





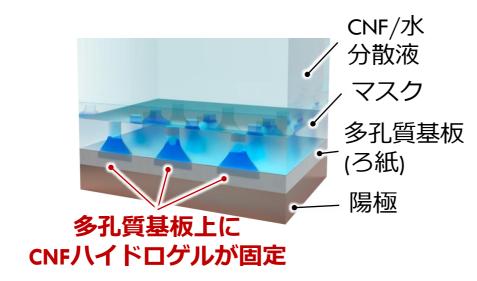
熱湯を注いでも軟化しない

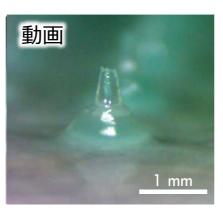
耐熱性が低い

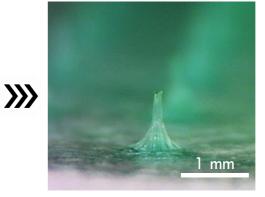


応用例4:多孔質基板+パターニング+垂直配向+乾燥

⇒ マイクロニードルアレイ等を作製可能







金属表面だけでなく、 任意の多孔質材料表面に CNFを固定可能

乾燥前

乾燥後

応用例⑤:他材料との複合も可能

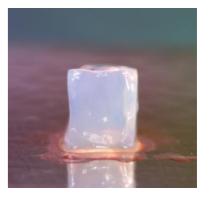
電気泳動堆積可能な材料は他にも存在 (例:アルギン酸Na、ナノクレイ、他) 他材料単体ではCNFほどの配向傾向は 見られないが、CNFとの複合も可能



アルギン酸Na



ナノクレイ



キチン・キトサン



応用例⑥: CNF固定後、超臨界乾燥/凍結乾燥することでエアロゲル被覆も可能



複雑な形状 (導電性塗料も可)



CNFを表面に固定



>>>

等

CNFエアロゲル 被覆

発明の名称:「剛直高分子成形体および剛直高分子成形体の製造方法」

出願番号:特願2021-154644

出願人:国立大学法人大阪大学



応用例⑦: CNFハイドロゲルから溶媒置換 & 樹脂への置換により樹脂複合も可能



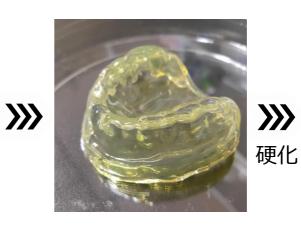
立体電極(型)



CNFを表面に固定



溶媒置換 (水→有機溶媒)



樹脂へ置換 (有機溶媒→樹脂)



CNF/樹脂 複合成型体

発明の名称:「樹脂剛直高分子複合体の製造方法及び樹脂剛直高分子複合体」

出願番号:特願2022-073615

出願人:国立大学法人大阪大学



実用化に向けた課題 及び 企業への期待

課題① 配向メカニズムに未知な点が多い

- 大学において基礎研究としてメカニズムを解明中

課題② 具体的な用途は現在開拓中

- 論文になりそうなアイデアはあっても、産業化となると別な視点が必要
- 企業への期待:産業的な視点で、どういった可能性があるか知りたい



特許情報

発明の名称:バイオファイバー分散体の

発明の名称:剛直高分子成形体および

発明の名称:樹脂剛直高分子複合体の製造方法

製造方法

剛直高分子成形体の製造方法

及び樹脂剛直高分子複合体

出願番号:特願2020-102410

出願番号:特願2021-154644

出願番号:特願2022-073615

出願人:国立大学法人大阪大学

出願人:国立大学法人大阪大学

出願人:国立大学法人大阪大学

論文情報



Kasuga, T., Saito, T., Koga, H. & Nogi, M. One-Pot Hierarchical Structuring of Nanocellulose by Electrophoretic Deposition. *ACS Nano*, *16*, *18390-18397* (2022) DOI:10.1021/ACSNANO.2C06392.

問い合わせ先

大阪大学 共創機構 イノベーション戦略部門 知的財産室

<TEL> 06-6879-4861

<e-mail> tenjikai@uic.osaka-u.ac.jp