

主に，学生の皆様

日本再興戦略 -改訂 2014- にも載っている
セルロース/キチンナノファイバーって
何ですか？そんなに凄いんですか？
そんな研究の最前線に触れるべく
宇治で1日特別講義を開催致します

2014年12月16日（火）10:30 - 17:00 頃

京都大学宇治キャンパス きはだホール セミナー室1

- | | | |
|-------|------------------------|------------|
| 10:30 | 能木雅也 准教授（大阪大学産業科学研究所） | ・セルロースについて |
| 13:30 | 伊福伸介 准教授（鳥取大学大学院工学研究科） | ・キチンについて |
| 15:20 | パネルディスカッション（多数の小発表有り） | |

何時でも，来聴大歓迎！！



連絡先：生存圏研究所 阿部賢太郎（abekentaro@rish.kyoto-u.ac.jp）

はじめに

セルロースまたはキチンという物質をご存知ですか。

聞いたこと無いな、という方もおられるかもしれませんが、けど、本当は、これまでに見たり触れたり食したりしたことが必ずあります。それくらいありふれた物質です。

共に海から生まれ、非常に良く似た分子構造を持つこの二つの有機高分子は、結晶化したナノファイバーの形で自然界に存在しています。細く美しく強靱なこれらの繊維は、様々な生物（セルロースは植物、キチンは甲殻類や昆虫類）の骨格物質として、その体を支えてきました。

現在、これら天然由来のナノファイバーを高強度ナノ材料として利用しようとする動きが世界的に広がっており、私達の暮らしをも支えようとしています。日本においても2014年6月に改訂された「日本再興戦略」において、それらの利用促進に向けた取組を推進する、と記されています。

私達の身の回りに豊富に存在していながら、これまであまり意識することの無かったであろうこの興味深いナノ材料について、もっとよく知ってもらいたいと思っています。

そこで今回、セルロース／キチンナノファイバーの利用研究を最前線で進める2名の研究者をお招きして特別講義を開催する運びとなりました。

講師である能木、伊福両先生は共にまだ若く（アラフォー）、皆さんと同じ目線で真摯に気さくにこのナノ材料について語ってくれるはずです。

学生の皆様におかれましては、研究人生におけるシグモイド曲線のド真ん中を駆け上がるお二人の研究前傾姿勢に触れることで、今後の研究人生において有益な刺激になるのではないのでしょうか。

皆様のお時間が許す限り、是非とも奮ってご参加くださいませ

※講義のプログラムは以下のとおりです。

日時：2014年12月16日（火）

場所：京都大学 宇治キャンパス きはだホール セミナー室1

10:30 能木雅也 准教授（大阪大学 産業科学研究所） ・セルロースナノファイバーについて

13:30 伊福伸介 准教授（鳥取大学 大学院工学研究科） ・キチンナノファイバーについて

15:20 パネルディスカッション（多数の小発表有り）& あなたの質問に出来るだけ答えます。

※ 席数に限りがありますので、ご参加を固く誓われる方は下記阿部までご連絡していただけると、貴方にとっても私にとっても大変有り難いことと存じます。

京都大学 生存圏研究所 生物機能材料分野 阿部賢太郎

abekentaro@rishi.kyoto-u.ac.jp

セルロースナノファイバーの電子デバイスへの応用

大阪大学産業科学研究所 准教授 能木雅也

nogi@eco.sanken.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

現在、太陽電池や電子ブックなどの次世代エレクトロニクスの開発最前線では、「脱ガラス」と「低環境負荷プロセス技術」をキーワードに研究開発が進んでいる。「脱ガラス」として軽量・フレキシブルな透明プラスチック基板、「低環境負荷プロセス技術」として印刷技術を用いた電子デバイス部品の実装技術（プリンテッド・エレクトロニクス技術）が有望視されている。両者の技術が融合すれば、大面積なフレキシブル電子デバイスが連続的なロールトゥーロールプロセスによって低コストで製造可能になる。近年のナノテクノロジー技術の著しい進歩に伴い、電子デバイスの実装温度は200度付近まで低温化が進んでいる。しかしながら、多くのプラスチック基板にとって200度付近は過酷な条件であるため、更なる技術開発が求められている。

近年、セルロース材料分野において、新たなナノマテリアル：セルロースナノファイバーが発見された。セルロースナノファイバーとは、植物細胞壁を機械的または化学的に解繊処理して得られる幅4-15nmの繊維状物質である。このセルロースナノファイバーによって、紙は再発明された。3世紀頃の中国で発明されて以来、紙は白色不透明であったが、セルロースナノファイバーを用いた紙（ナノペーパー）は高い透明性を示す。さらに、軽量・高耐熱性・折り畳み可能といった紙本来の特徴も保持しながら、ガラス並みの低熱膨張性も有する。そこで我々は、脱ガラスのキーマテリアルとして「セルロースナノペーパー」に着目し、エレクトロニクス分野への応用を試みている。本稿では、セルロースナノペーパーの特徴とエレクトロニクス分野への応用事例を簡単に紹介する。

2. セルロースナノペーパー

2. 1 紙が透明になる理由（引用1）

私達が日常使用している「白い紙」は、木材から非セルロース成分を取り除いた幅15-50 μ mのパルプ繊維からつくられる。パルプ繊維と水の懸濁液を乾かすと、パルプ繊維が絡まりあい、そして繊維表面の水酸基によって繊維同士が強固に水素結合する。その結果、接着剤などを使用しなくても、フィルム状に紙が形作られる。そして、紙が白く見える理由は、紙の内部にある空隙が関係している。幅15-50 μ mのパルプ繊維同士が凝集すると、繊維間に数ミクロンオーダーの隙間が残るため（図1右上）、この空隙が太陽光を散乱し、紙は「白く」見える（図1右下）。

幅4-15nmのセルロースナノファイバー水懸濁液を乾燥させると、パルプ繊維と同じように、ナノファイバー同士が絡まりあい、水酸基によって繊維同士が結合され、フィルム状に形作られる。このように、水懸濁液が乾いていくプロセスは、太い繊維（パルプ繊維）も細い繊維（セルロースナノファイバー）も全く一緒である。しかし、セルロースナノファイバーは直径が非常に細く・比表面積が膨大であるため、パルプ繊維と比べて変形しやすく、単位面積あたりの水素結合の数が圧倒的に多い。その結果、ナノペーパーでは繊維同士の隙間が確認できないほど小さくなり（図1左上）、太陽光を乱反射することなく高い透明性を示す（図1左下）。なお、このナノペーパーはプラスチックなど異種材料を一切添加しておらず、セルロースナノファイバーだけでできた透明材料である。

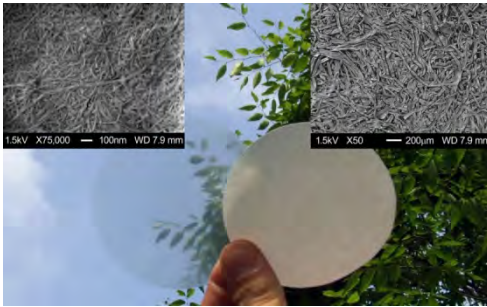


図1 透明な紙（右）と白い紙（左）（引用1）

2. 2 透過率・ヘイズ（引用2）

透明な媒体に光が入射する際、空気との屈折率差に応じて表面反射（フレネル反射）が生じる。したがって、理想的な透明物体においても表面反射による透過率ロスが生じ、その全光線透過率は100%に至らない（例えばガラスの全光線透過率は90%程度である）。全光線透過率の理論値は、透明材料の屈折率と空気の屈折率（1.0）から算出される。セルロースの屈折率を1.58とすると、フレネル反射は5.1%であり（式1）、多重フレネル反射を考慮したナノペーパーの全光線透過率理論値は90.1%となる（式2）である。さて、我々が作製したセルロースナノペーパーは、可視光領域において全光線透過率90.1%を達成しており、シート内部で全く光吸収していない極めて透明な材料である（図2）。

$$R = \frac{(n_m - n_a)^2}{(n_m + n_a)^2} \quad (1)$$

$$T(\%) = [1 - R]^2 \times 100 \quad (2)$$

（R:表面反射、T：多重表面反射を考慮した理論全光線透過率（%）、 n_m ：透明媒体の屈折率、 n_a ：空気の屈折率）

光吸収しない透明な物体も、光散乱によって透明性が低くなる。その光散乱は、全光線透過率における拡散透過率の割合“ヘイズ”という指標で評価される。白濁した透明材料ほどヘイズは大きく、市販PETフィルムはヘイズ4%程度であり、ガラスはヘイズ0%である。そして、透明ナノペーパーにおいてはヘイズ1%以下が達成されている。

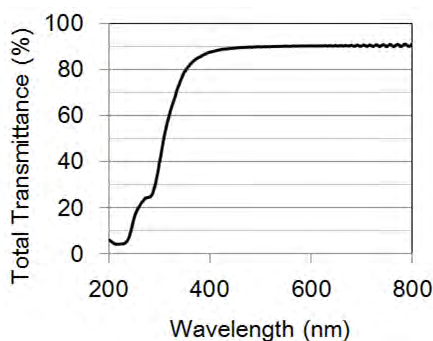


図2 透明ナノペーパーの全光線透過率スペクトル

2. 3 高耐熱性（引用3）

多くのプラスチックは150℃以上で加熱すると変形・黄変する。一方、ナノペーパーは、200℃程度で加熱しても変形・黄変しない高耐熱性材料である。

紙は、耐熱性の低い材料と誤解されがちであるが、非常に耐熱性の高い材料である。確かに、光沢紙

や写真紙などは180℃程度で加熱すると茶色く変色するが（図3左）、それはこれらの紙の表面をコーティングしている各種ポリマー材料が黄変しているのである。紙の主成分であるセルロースは、300度付近にガラス転移温度・熱分解開始温度が存在する（窒素ガス雰囲気下）。したがって、表面コーティングしていないナノペーパーや濾紙・画用紙などのパルプ紙は、200℃程度で加熱しても黄変しない（図3右・中央）。

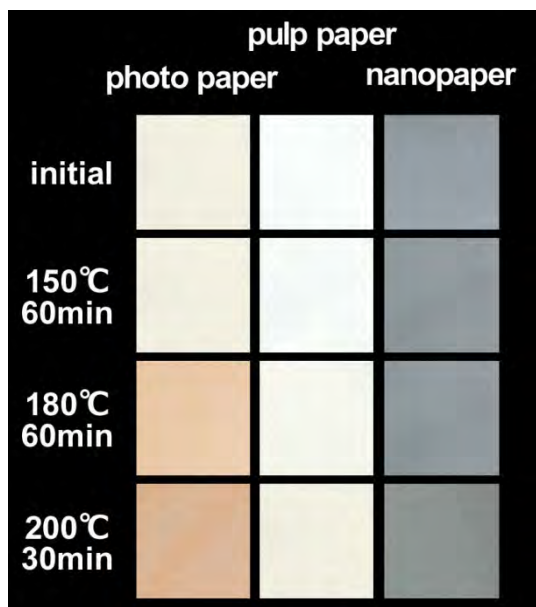


図3 ポリマーコートしてある写真紙、セルロース繊維のみからなるパルプペーパーとナノペーパーを大気中で加熱した外観

2. 4 機械的特性

セルロースは剛直な高結晶性ポリマーである。したがって、セロハンなどのセルロース系透明プラスチックは、汎用プラスチックよりも優れた機械的特性を示す。そして、ナノペーパーの機械的特性は、セルロース系透明プラスチックよりも優れ、汎用透明プラスチックよりも遙かに優れている。その理由は、セルロースナノファイバーによる緻密なネットワーク構造である。セルロース系透明プラスチックは、セルロース原料を溶融・成形して製造するため、セルロースナノファイバーが消失しネットワーク構造が存在しない。一方、ナノファイバーシートは、セルロースナノファイバーが高密度に凝集した材料なので、ヤング率13GPa・引張り強度223MPa・熱膨張率5-10ppm/Kと非常に優れた機械的特性を示す（引用1）。

3. エレクトロニクス分野への応用事例

3. 1 導電性透明ナノペーパー：ITO 代替透明材料（引用4）

ITO など金属酸化物を用いた透明導電膜は、液晶ディスプレイ・スマートフォン・太陽電池など様々な電子デバイスに使用されている。しかし将来のフレキシブルデバイスを見据えると、金属酸化物透明導電膜は真空プロセス・レアメタル・低フレキシブル性といった課題がある。そこで、カーボンナノチューブや銀ナノワイヤを用いた透明導電膜が注目を浴びている。我々は、カーボンナノチューブや銀ナノワイヤを透明ナノペーパーへ搭載し、電気の流れる透明ナノペーパーを開発した。いずれのペーパー透明導電膜も、ITO ガラスに匹敵する透明性と導電性を有する。



Image credit: Y. YAMASAKI, CN-INTERVOICE

図4 銀ナノワイヤを塗布した導電性透明ナノペーパー

3. 2 印刷配線用基板への応用 (引用 3, 5)

フレキシブル基板のうえに微細な高導電性配線を印刷する技術は、プリントド・エレクトロニクスの実現に向けて非常に重要な課題である。幅 15-50 μm のパルプ繊維を用いた従来の白い紙は、パルプ繊維同士の上に数 μm オーダーの隙間があるため、微細な導電性ナノマテリアル（例えば、直径 50nm 以下の銀ナノ粒子インク）を印刷すると、導電性ナノマテリアルはインク溶媒と共にその空隙へと流れ込む。その結果、印刷ラインは著しく滲み、導電性も極めて低くなる。ナノペーパーは、セルロースナノファイバー同士が緻密に凝集したネットワーク構造を有している。そのため、印刷した導電性ナノマテリアルはシート表面に留まり、印刷ラインは非常にシャープな形状を示す。また、ナノペーパーは高耐熱性を有するため、金属ナノインクに十分な加熱処理を施すことができ、ナノペーパー印刷ラインは金属バルクに匹敵する高導電性を示した（図 5）。さらに、このナノペーパー印刷配線を高温高湿雰囲気下（85 $^{\circ}\text{C}$ /RH85%）に 1~2 ヶ月晒しても、その導電性は全く低下しない（図 6）。この試験条件は、電子デバイス部品の信頼性評価の用いられる条件であるため、ナノペーパー印刷配線は、電子デバイスに十分適用可能であることが明らかになった。

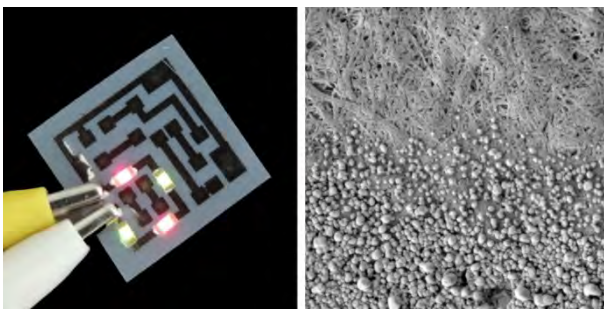


図5 ナノペーパーに印刷した導電性配線と点灯する LED ライト (引用 20)

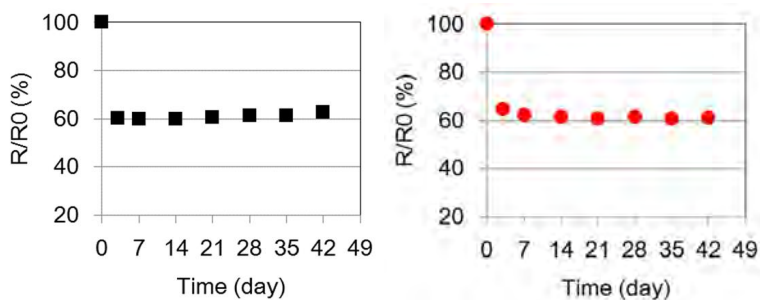


図6 プラスチック基板(左)とナノペーパー基板(右)に印刷した銀ナノ粒子配線を、高温高湿度(80 $^{\circ}\text{C}$ RH80%) 雰囲気下に放置した際の抵抗変化率の推移

3.3 折り畳み可能な電子デバイスに向けた銀ナノワイヤペーパーアンテナへの応用(引用6)

折り畳み可能なアンテナは、電子デバイスの小型化と携帯性の向上に向けて必須技術である。そこで私たちは、印刷可能な銀ナノワイヤインクを開発し、折り畳み可能な高感度ペーパーアンテナを開発した。

銀ナノワイヤは、印刷可能なフレキシブル配線材料として注目を集めている。しかし、銀ナノワイヤとプラスチックフィルムは密着性に乏しいため、折り畳むと銀ナノワイヤ配線がプラスチックフィルムから剥離し、破壊されて導電性が失われる。そのため、折り畳み可能な導電性配線はこれまで実現されていなかった。一方、銀ナノワイヤはセルロースナノファイバーと親和性が高いため、ナノペーパーへ印刷した銀ナノワイヤ配線は折り畳んでも高い導電性を保持する。この特徴を利用すると、銀ナノワイヤを印刷塗布したナノペーパーを複雑に折り畳んでも、LED ライトは点灯し続ける (図 7 左)。

また、ナノペーパーは表面平滑性に優れているため、アンテナ配線用基板としても利用できる。ナノペーパーに印刷した銀ナノワイヤ配線は、プラスチック基板へ印刷したものよりも優れたアンテナ特性を示し、折り畳んでもアンテナ特性はほとんど低下しなかった (図 7 右)。従来のアンテナは、アンテナ配線以外のコンデンサやコイルといった付属部品を使って、共振周波数を調整している。ナノペーパーアンテナは、それらの付属部品を使うことなく、折り畳むだけで幅広い周波数で共振点を調整できる。

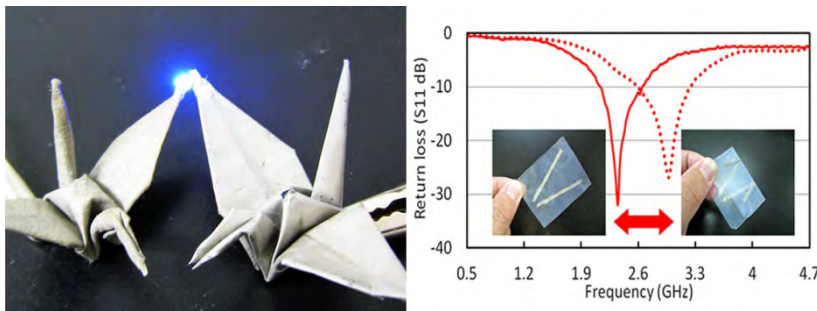


図 7 LED ライトを点灯する導電性折り鶴。(左) 銀ナノワイヤを塗布したナノペーパー折り鶴、(右) 銀ナノワイヤを塗布した紙折り鶴 (パルプ繊維を使用)。

3.4 ペーパートランジスタ (引用 7)

セルロースナノペーパーは、フレキシブル電子デバイスにおいて画期的な基板材料である。私たちは、薄くて透明なナノペーパーベースの高移動度有機薄膜トランジスタアレイ (OTFT アレイ) の試作に世界で初めて成功した (図 8)。

従来、OTFT アレイの搭載プロセスは、ガラス基板を想定した高温プロセスである。したがって、耐熱性の低いプラスチック基板へ適用することが難しく、プロセス温度の低下と引き替えにそのトランジスタ性能は貧弱なものに留まっていた。しかし、天然木材セルロースナノファイバーからなるナノペーパーは、高耐熱性 (180°C 以上)・高耐薬品性・低熱膨張率 (5-10ppm/K) といった優れた性能を有する。したがって、リソグラフィと溶液プロセスを組み合わせ、ショートチャンネル・ボトムコンタクト OTFT をナノペーパーへ搭載することが可能になった。さらに、ナノペーパーはその表面が非常に平滑であるため、ナノペーパーに溶液塗布した有機半導体薄膜は 50-100um という非常に大きな結晶ドメインを形成した。その結果、試作した TFT は、大気雰囲気下で最大 1cm²/Vs の高いホール移動度と 0.1V 以下の小さなヒステリシスを示した。

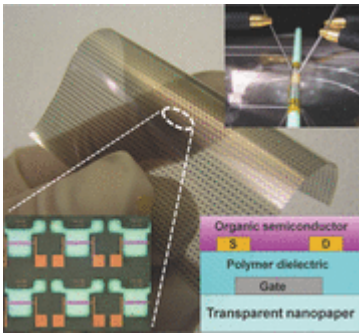


図 8 ナノペーパー有機トランジスタアレイ

3. 5 不揮発性ペーパーメモリ (引用 8)

柔軟な不揮発性メモリは、持ち運びしやすいフレキシブルエレクトロニクスの実現において必要な回路部品である。しかし、柔軟な不揮発性メモリの開発は非常に難しく、数センチ以下まで曲げるとメモリ特性が大幅に低下してしまうのが現状である。そこで私達は、銀ナノ粒子複合セルローズナノペーパーを用いた「記憶する紙」を開発した (図 9)。この記憶する紙は、曲げ半径 0.3mm 以下まで折り畳めるフレキシブルな不揮発性抵抗変化メモリである。そして、6 桁のオンオフ抵抗比・小さなスイッチング電圧分布など非常に安定した不揮発性メモリ特性を示した。

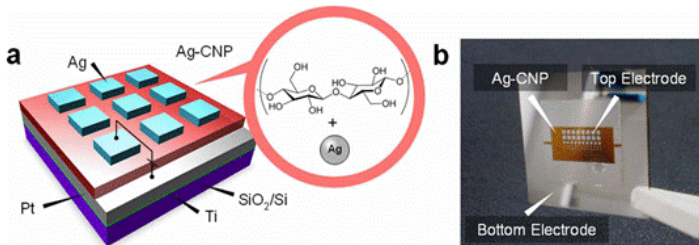


図 9 不揮発性ペーパーメモリ (a) メモリ構成図と(b)その外観

4 引用文献

- 1) M. Nogi et al., Adv. Mater. 21(2009)1595-1598.
- 2) M. Nogi et al., Applied Physics Letters, 12 (2013) 181911
- 3) Ming-Chun Hsieh et al., Nanoscale, 2013, 5, 9289-9295
- 4) H. Koga et al., NPG Asia Materials, (2014) 6, e93
- 5) Thi Thi Nge et al., Journal of Materials Chemistry C 2013, 1, 5235-5243
- 6) M. Nogi et al., Nanoscale 5 (2013) 4395-4399
- 7) Y. Fujisaki et al., Advanced Functional Materials, (2014) 24, 1657-1663,
- 8) K. Nagashima et al., Scientific Reports (2014) 4, 5532

カニ殻に内包されるキチン ナノファイバーの製造技術

飛翔する
若手研究者

伊福伸介

鳥取大学大学院工学研究科 准教授

鳥取県内では大量の廃カニ殻が発生する。カニ殻の主要成分であるキチンをナノファイバーの形状で製造する技術を開発した。この新素材は特徴的な形状と優れた操作性、物性、生体機能を備えており、そのような特徴を活かした製品化を進めている。本稿では製造方法を中心に紹介する。

はじめに

生物が生産する生体高分子には繊維の形状で存在するものが多数ある。それらの繊維の多くは酵素が紡ぐナノファイバー（以下、NF）から派生して、緻密な階層構造を持った組織体へと展開していく。したがって、その組織体を適切に解体することによって、NFに微細化できる。そのようなコンセプトに基づいて、かつての同僚（阿部賢太郎博士、京都大学）は木材に含まれるセルロースNFを単離する技術を開発していた¹⁾。その後、筆者は鳥取大学に着任することをきっかけに、地域の特色を活かした鳥取らしい研究をしたいと考えた。鳥取県の境港はカニの水揚げ基地として有名であり、特に紅ズワイガニの漁獲量は国内の半分を占める。よって「セルロースNFの単離技術を応用してカニ殻からキチンNFを製造して、県内で大量に発生する廃殻を有効利用しよう」。これは鳥取大学での面接のため、留学先のカナダから日本に向かう飛行機の中でひねり出したテーマであるが、これが本研究の発端である。

カニ殻由来のナノ繊維 「キチンナノファイバー」

キチンはカニやエビの外皮、菌類の細胞壁に含まれるムコ多糖である。種類や部位により異なるが、カニ殻にはキチンが20～30%程度含まれる。キチンNFの製造方法は、まずカニ殻に含まれるカルシウムとタンパク質を取り除く。次いで、得られたキ

チンを電動式の石臼に湿式で1回通す。工程はいたって単純であるが、そのような操作であっさりとした目的のキチンNFが着任早々に得られてしまった。得られるNFは幅がわずか10 nmと極めて細く、均一で美しいNFのネットワークも観察できた（図1²⁾）。カニ殻はキチンNFとタンパク質、カルシウムが階層的に組織化された構造をしている（図2）。タンパク質とカルシウムはキチンNFを支持する充填剤として機能している。よって充填剤を取り除くと支持を失ったキチンNFは負荷によっていとも簡単にほぐれるわけである。これがNFを単離できるメカニズムであるが、研究開始当初はカニ殻がそのようなNFから成る組織体であることを知らず（調べず）に進めていたので、期待どおりのNFが得られたことは幸運であった。

キチンNFの製造方法は、他の原料由来の場合にも適用可能であり、エビ殻やキノコからも同様のNFを得ている。キチンは



図1 カニ殻から単離されたキチンナノファイバーのSEM像

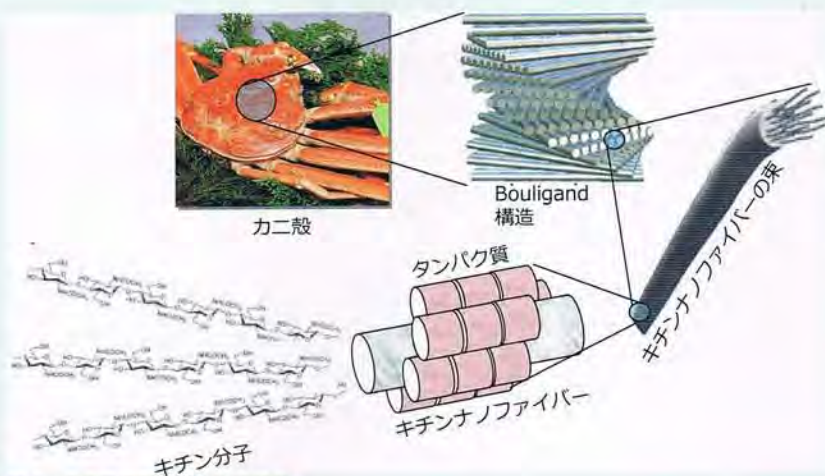


図2 カニ殻の階層的な高次構造

生物界に広く存在するため、生物学的な分類によってそれぞれのNFの特徴が明らかになれば面白い。特にカブトガニは古生代からほとんど姿を変えておらず、そのような太古の生物から得られるNFを評価したいのだが、あいにく絶滅危惧類に指定されており、この目的は達成できそうにない。

キチンを効率的に微細化するためには酸の添加が有効である。これはキチンの表面にわずかにアミノ基が存在するためである。キチンが酸性条件で正の電荷を帯びるため、NF間で反発力を生じて微細化を促進する。キチンは乾燥によって強力な水素結合を生じて微細化を困難にするため、乾燥は禁物であった。しかし、反発力を利用することによって、市販の乾燥キチンを用いて手軽にNFを製造できるようになった。研究当初はカニを提供する旅館から生の廃殻をいただいたり、大学近辺のスーパーで買い占めた特売のエビ（非加熱）を学生と一緒に剥いて殻を回収していたが、その必要がなくなったため非常に助かっている。

キチンナノファイバーの製品化に向けて

キチンNFの特徴として水への高い分散性が挙げられる。ゲル状で半透明な外観はその高い分散性を示唆している。そのため他の基材との混合や所望の形状への成形が可能である。キチンがセルロースに継ぐバイオマスでありながら、その量に見合った利用がなされていない主な要因は不溶であり、加工性に乏しいためであるから、NF化によってキチンの分散性が向上したことは、操作性向上の点で重要である。

キチンNFは伸びきり鎖の結晶であるため、高強度、高弾性、低熱膨張という優れた物性をもつ。そこで、これらの特長を活かした用途として、素材を強化する補強繊維への展開が挙げられる。カニ殻が本

来、キチンNFで補強した天然の有機・無機ナノ複合体であるから、この用途は理にかなっている。なお、NFをフィラーとして配合しても透明性など素材本来の外観は変わらない。これはキチンNFが可視光線の波長よりも十分に細いため、散乱など光学的な影響を及ぼさないためである³⁾。

また筆者らの研究で、キチンNFが多様な生体機能を持っていることもわかってきた。例えば、塗布による皮膚のアンチエイジング、服用による腸管の炎症反応の抑制、生体内での消化性と親和性が挙げられる。そのような新しい機能が明らかになったのも、キチンNFが均一に分散して塗布や服用が容易になったためである。今後も生体への効果・効用が明らかになるであろう。

このようにキチンNFは特徴的な形状、高い分散性（操作性）、優れた物性と生体機能を備えており、それらの特徴を活かした研究開発を進めている⁴⁾。今後も様々な分野において有効な用途が明らかになると期待しており、今後、数年での製品化を達成したい。この記事を読んで下さった皆様の中で、本材料に触ってみたいと言う方がおられたら是非ともご一報いただきたい。

最後に、本研究を遂行するあたり、これまでご指導いただいた中坪文明教授、矢野浩之教授、南三郎教授、斎本博之教授並びに実験に熱心に取り組んで下さった学生及び共同研究者の皆様に厚く御礼申し上げます。

1) K. Abe et al., *Biomacromol.* **2007**, *8*, 3276.

2) S. Ifuku et al., *Biomacromol.* **2009**, *10*, 1584.

3) S. Ifuku et al., *Green Chem.* **2011**, *13*, 1708.

4) S. Ifuku, H. Saimoto, *Nanoscale* **2012**, *4*, 3308.



いふく・しんすけ

2004年京都大学大学院農学研究科博士後期課程研究指導認定後退学、農学博士。京都大学国際融合創造センター産学官連携研究員、日本学術振興会特別研究員、ブリティッシュコロンビア大学博士研究員、鳥取大学工学研究科講師を経て2011年より現職。E-mail: sifuku@chem.tottori-u.ac.jp