

整理番号	H26-J-012	報告者氏名	齋藤 継之
------	-----------	-------	-------

研究課題名 強靱なバイオナノファイバーを骨格とする新規エアロゲルの特性解析

<代表研究者> 機関名：東京大学 職名：准教授 氏名：齋藤継之

<共同研究者> 機関名：東京大学 職名：修士課程学生 氏名：小林ゆり

機関名：東京大学 職名：修士課程学生 氏名：酒井紅

<研究内容・成果等の要約>

エアロゲル (ナノ多孔体) は、極めて優れた断熱・防音・絶縁性を示す。従来のエアロゲルは、球状ナノ粒子がランダムに連結した骨格を有する。そのため、エアロゲルは脆く、特性制御が難しいという課題がある。一方、自然界の代表的な多孔体である樹木は、強靱なセルロースナノファイバー (CNF) を用いて巨体を支えている。近年本研究者らは、CNFが自己組織化した骨格を有する、透明な新規エアロゲルの調製プロセスを確立した。そこで本研究では、CNFエアロゲルについて、機械及び熱特性の解析を行った。

検討の結果、CNFエアロゲルは優れた機械特性を有することが判明した。CNFエアロゲルを圧縮試験に供したところ、10%以下の低歪み領域で線形弾性を示し、降伏点以降も破壊することなく歪み、70%以上の高歪み領域では硬化性を示した。つまり、「機械的エネルギーを吸収し、圧縮されても破壊しない」という発泡材料のような挙動を示した。対照的に、シリカやカーボンを成分とするエアロゲルは脆く、低歪みで破壊してしまう。CNFエアロゲルは、圧縮後に折り曲げることすら可能であった。さらに、CNFエアロゲルは極めて低い熱伝導率を示した。特に密度  $17 \text{ mg/cm}^3$  のエアロゲルが示した熱伝導率 ( $23^\circ\text{C}$ ・50%相対湿度の大気条件下で  $0.018 \pm 0.02 \text{ W/mK}$ ) は、シリカエアロゲルの最低伝導率に匹敵し、市販の各種断熱材、さらには空気の熱伝導率よりも低い値であった。以上のような性質のエアロゲルは、断熱窓や電子デバイス等に組み込めば高性能化・省エネルギー化に寄与することが期待される。また、触媒担体や分離材、吸着材等としての利用も可能であろう。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

Tsuguyuki Saito, Koh Sakai, Yuri Kobayashi, and Akira Isogai, "Thermal diffusivity in ultrahigh porosity solids of nanocellulose" 251st American Chemical Society National Meeting & Exposition, San Diego, California

【ポスター発表】

酒井紅、小林ゆり、齋藤継之、磯貝明、発表題目「細孔構造の異なるナノセルロースエアロゲルの断熱性」、平成26年度セルロース学会年次大会、北海道大学

【査読付き原著論文】

Koh Sakai, Yuri Kobayashi, Tsuguyuki Saito (corresponding author), Akira Isogai, "Partitioned airs at microscale and nanoscale: thermal diffusivity in ultrahigh porosity solids of nanocellulose", submitted to Scientific Reports, 2015. (投稿済みで現在審査員による査読中)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 【背景と目的】

エアロゲルとは、多孔質の1種であり、「90%以上の空隙率」と「1g当り数百平方メートルの内部表面積（比表面積）」を有する特異的な構造体である。代表的なものとして、シリカやカーボンのエアロゲルが挙げられる。エアロゲルは、断熱材、防音材、絶縁材を始めとして、触媒担体や分離材、吸着材等としても極めて優れた性能を示すため、NASAを始めとする各国主要研究機関で応用展開が進められてきた。しかし、従来のエアロゲルは球状ナノ粒子がランダムに連結した不均一骨格を有しており、機械的に脆く、物性もばらついてしまう。そのため、取り扱いや品質制御が難しく、実用化は極めて限定的であった。近年になってゴム状弾性を示すほど機械的に安定なエアロゲルも報告されており、改めて応用展開の期待が高まっている。

本研究者は、世界で初めて、豊富な木質バイオマスから強靱なセルロースナノファイバー（CNF）を孤立分散させる手法を報告している（Saito et al. *Biomacromolecules* 2006）。CNFは、幅が3 nmと極めて細く、市販カーボンナノチューブに匹敵する超高強度と、約800 m<sup>2</sup>/gの大比表面積

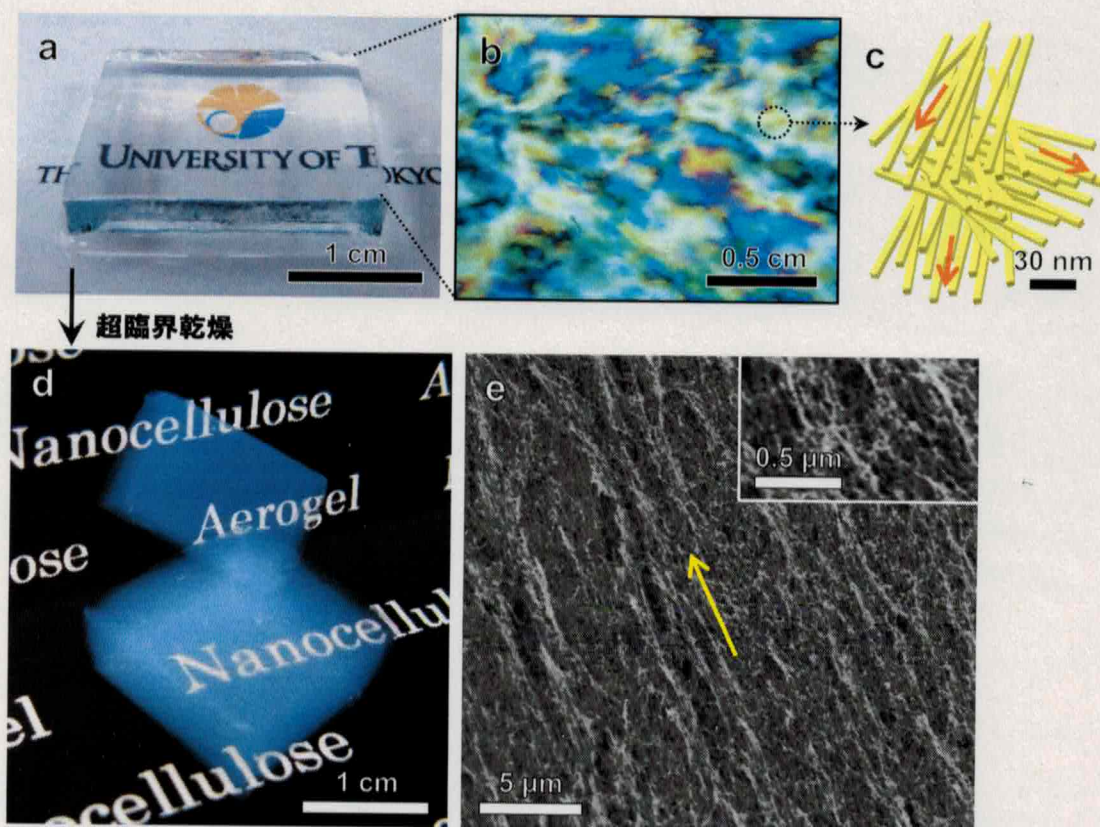


図1 a) 1%CNFヒドロゲル, b) ヒドロゲルの液晶性を示す複屈折像, c) CNFの配列様式(ポリドメイン型ネマチック液晶性配列), d) ヒドロゲルを超臨界乾燥して得られた光透過性エアロゲル, e) エアロゲル切断面の電子顕微鏡像, 矢印はCNFの配向ドメインの軸を示す

を有する (Saito et al. Biomacromolecules 2013)。自然界の代表的な多孔体である樹木は、CNFが自己組織化した強固な集合構造によって巨体を支えている。そこで、CNFを骨格要素とするエアロゲルの開発を検討した。CNFの水分散液が液晶性を示すことに着目し、3次的に秩序化したCNF骨格を有する、高い光透過性を示す新規エアロゲルの調製に成功した (図1)。このような骨格構造を有するエアロゲルは報告されていない。そこで本研究では、CNFエアロゲルを強靱で透明な超断熱材へと展開することを目指し、CNFエアロゲルについて機械及び熱特性の解析を進めることとした。

### 【結果と考察】

水に分散したCNFは、ある一定濃度範囲 (0.2~5%) で自己組織化して液晶性を示す。通常CNF分散液のpHは中性であるが、希酸を滴下して3以下まで低下させると、液晶性配列を固定化したヒドロゲルへと転移する (図1 a-c, Saito et al. Soft Matter 2011)。このヒドロゲルを超臨界乾燥すると、大比表面積 (600 m<sup>2</sup>/g) で光透過性のCNFエアロゲルが得られる (図1 d,e)。

CNFエアロゲルは光透過性だけでなく、優れた機械特性も有していた。CNFエアロゲルを圧縮試験に供したところ、10%以下の低歪み領域で線形弾性を示し、降伏点以降も破壊することなく歪み、70%以上の高歪み領域では硬化性を示した。つまり、「機械的エネルギーを吸収し、圧縮されても破壊しない」という発泡材料のような挙動を示した。対照的に、シリカやカーボン成分とするエアロゲルは脆く、低歪みで破壊してしまう。CNFエアロゲルは、圧縮後に折り曲げることすら可能であった。応力歪み曲線から、弾性率、降伏応力、エネルギー吸収量を算出したところ、全ての値が密度に対して直線的に増加した。従来のエアロゲルは、弾性率が密度に対して指数関数的に増加する。この高い密度依存

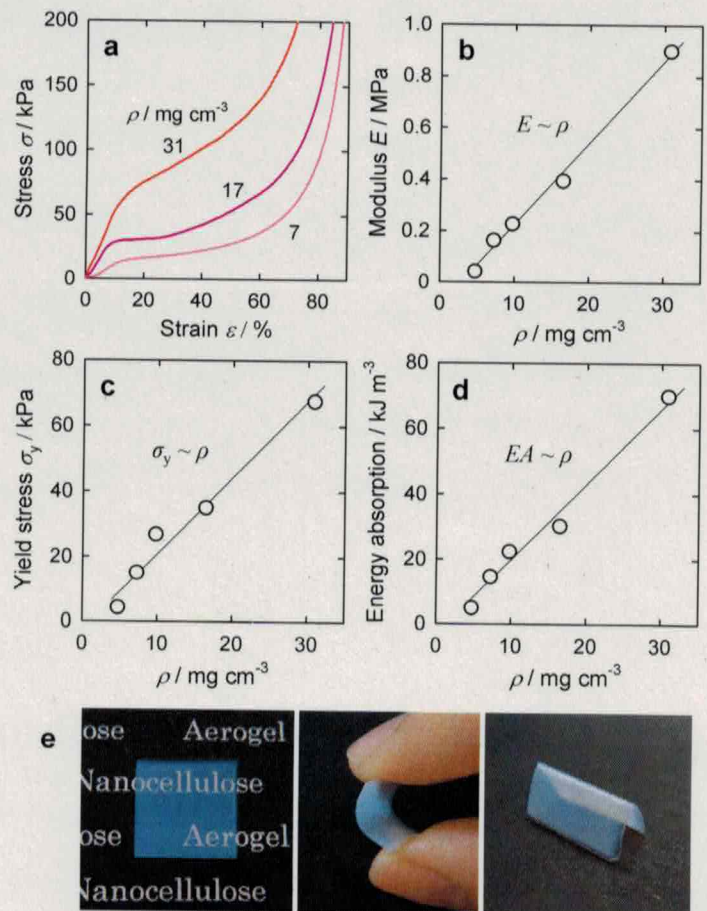


図2 a) CNFエアロゲルの圧縮応力-歪み曲線 b) 弾性率, c) 降伏応力, d) 70%歪みまでのエネルギー吸収量, e) 圧密化したエアロゲルの光透過性とフレキシビリティ

性は、従来のエアロゲル骨格が（特に低密度域で）不均一であることに起因している。つまり、密度と弾性率が直線関係を示したCNFエアロゲルは、構造上新規で均一な骨格構造を有していることが示された。また、シリカやカーボンのエアロゲルは低歪みで破断してしまうため、降伏応力やエネルギー吸収量に関する統計解析はなされていない（図3）。CNFエアロゲルは、降伏応力・エネルギー吸収量共に密度に比例しており、従来のエアロゲルに比べて本質的に強靱であると言える。

さらに、CNFエアロゲルは極めて低い熱伝導率を示した（図4）。特に密度  $17 \text{ mg/cm}^3$  のエアロゲルが示した熱伝導率（ $23^\circ\text{C} \cdot 50\%$ 相対湿度の大気条件下で  $0.018 \pm 0.02 \text{ W/mK}$ ）は、シリカエアロゲルの最低伝導率に匹敵し、市販の各種断熱材、さらには空気の熱伝導率よりも低い値であった。この低熱伝導性は、本エアロゲルが超低密度であること、そして細孔サイズが大気分子の平均自由行程（約  $70 \text{ nm}$ ）よりも小さいことに起因すると考えられる。

以上のような性質のエアロゲルは、断熱窓や電子デバイス等に組み込めば高性能化・省エネルギー化に寄与することが期待される。また、触媒担体や分離材、吸着材等としての利用も可能である。CNFエアロゲルには調製プロセス上の利点もある。従来のエアロゲル調製でも水溶液をゲル化し、アルコール置換した後に超臨界乾燥するプロセスは同様であるが、ゲル化する際に長時間加熱することが一般的で、室温・約1時間以内でゲル化が完了する本プロセスは省エネルギーと言える。現在関連成果を査読付きの欧文学術誌に投稿中である。

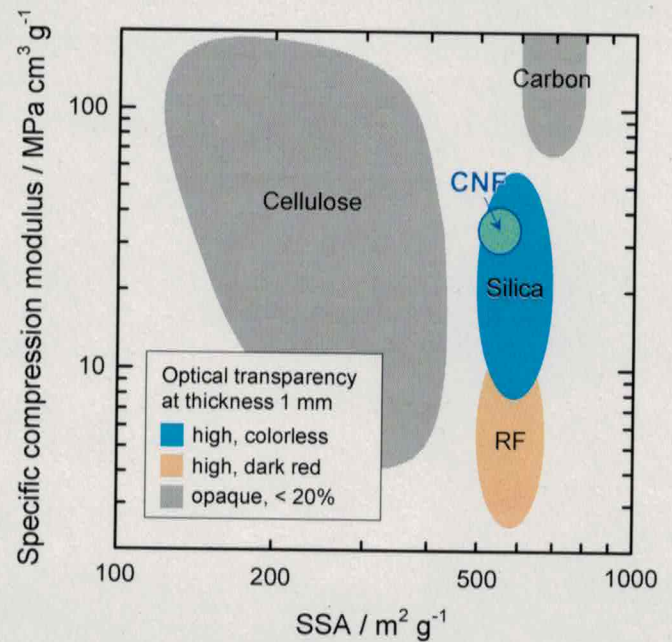


図3 各種エアロゲルの比圧縮弾性率、比表面積(SSA)及び光透過性に関するチャート

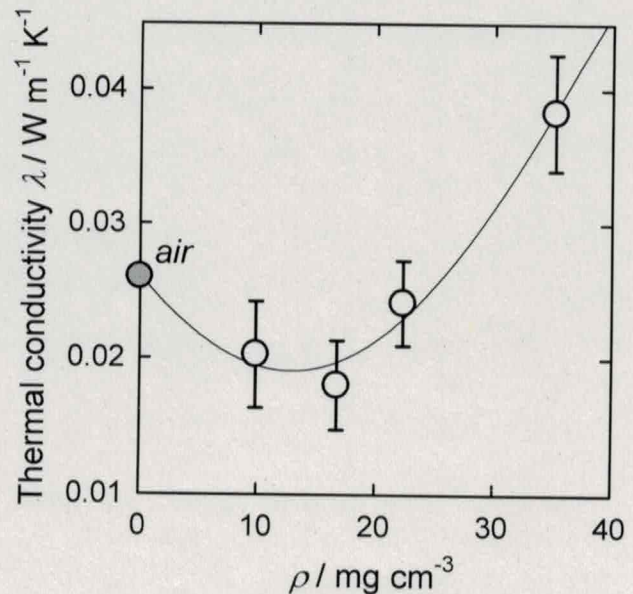


図3 CNFエアロゲルの熱伝導率