

凍結の魔法！天然素材セルロースを凍らせるだけで！強い機能性ゲル材料を開発

凍結による結晶相転移と簡易なゲル合成法を発見

軽量で高強度なバイオマス資源として、セルロースナノファイバーが注目されている
既存の方法より簡便かつエネルギー消費が少ないセルロースの加工法が求められている

天然素材のセルロースを原料に、強い機能性ゲル材料を開発
「凍らせて混ぜるだけ」で高強度なゲル材料を簡易に合成する手法を開発
セルロースの結晶が「凍結」で相転移を起こすことを発見
→ゲル高強度化のメカニズムの解明

今回の結果の要約

セルロースナノファイバーでゲルを作る

水酸化ナトリウム NaOH
クエン酸

高強度で多孔質なセルロースゲル材料を形成

今後の展開
金属の吸着材や二酸化炭素の回収材などの応用利用へ
→環境浄化やカーボンニュートラルへの貢献
再生医療分野での応用も可能

天然素材・セルロース

セルロースは植物の細胞壁の主成分

地球上で最も多く存在する炭水化物
生分解可能 = 再生可能資源
持続可能技術への応用が期待される材料の一つ

地球上のセルロース量：約9千億トン（地球上のバイオマス量：約1兆8千億トンの約半分）
バイオマスは約800～1,700億トン/年で増産可能
石油埋蔵量の約4倍！

持続可能な社会の構築のためにはセルロースの活用が重要

セルロースの素材化・セルロースナノファイバー (CNF) の作り方 (例)

約20 m → チップ化 材木の破砕 (1/1,000) → 木材チップ (約20 mm) → パルプ化 木材繊維の取り出し (1/1,000) → 木材繊維 (約20 μm) → ナノ化 微細化 (1/1,000) → セルロース CNF ナノファイバー (約20 nm)

基本的に機械による物理破砕のみ
化学的な処理はなし

セルロースナノファイバーで多孔質ゲルを作製
新機能性素材として活用する

セルロースナノファイバー多孔質ゲル

- CNFのポリマーが3次元の骨格を形成することで多くの細孔を持つ
- その細孔に水や原子・分子・細胞などを保持することが可能
- ポリマーの骨格を反応場にして、分子やエネルギー変換に応用可能

原子・分子吸着 有用分子変換材料としての応用
再生医療材料としての応用

培養細胞

反応場として使える
大きい表面積を持つことが
CNF多孔質ゲルの特徴の一つ

天然のセルロースを主原料とする多孔質ゲルは今までに開発されていない
多孔質ゲルへの加工により、エネルギー材料等、様々な応用可能性が大幅に広がる

原子力機構において過去に開発したセルロースの利用法

2020年10月30日発表
「凍らせて、混ぜて、溶かすだけ」高い強度と成型性を持つ新しいゲル材料を開発！
簡単な製造方法を新開発

①凍らせる ②クエン酸溶液を混ぜる ③溶かす → 完成

高強度ゲルの完成
凍結した場合 (凍結凝集層) 凍結しなかった場合 (通常のゲル) 弾力性のある高強度ゲル

原材料に無加工のセルロースナノファイバーではなく
反応性の高いカルボキシメチルセルロースを持つ「カルボキシメチルセルロースナノファイバー (CMCF)」を使用
(2020年当時は、天然構造のセルロースではゲル化できなかった)

カルボキシメチルセルロース

反応性の高いカルボキシメチル基

セルロース

カルボキシメチルセルロースナノファイバーの作製には、エネルギーもコストも手間もかかる
=当初の目的である「持続可能な社会の構築」の理念にそぐわない

天然構造のセルロースでのゲル化を目指す

今回の研究の原理：水溶液が凍結するときの現象を利用

光学顕微鏡写真 室温 (100 μm) → 凍結 → 光学顕微鏡写真 凍結時 (100 μm)

凍結すると水と溶質で「相分離」が起きる
セルロースナノファイバーの凍結凝集層 サイズ感 はナノメートルスケール
※溶質：水溶液中に溶けているものはセルロースナノファイバー

凍結するだけで自然にナノスケールの構造ができてあがる
このナノスケールの「凍結凝集層」を新たな反応場に使える可能性

凍結現象を利用したセルロースナノファイバーゲルの合成

セルロースナノファイバー + (0.2 mol/l NaOH) 水酸化ナトリウム 添加 → 冷凍庫 凍結 → 室温でクエン酸 添加 → 冷凍庫 融解 → 完成！

押しても押しても元に戻る

応力-ひずみ曲線
3回の圧縮で全て一致
圧縮しても完全に元に戻る

混ぜて、凍らせて、混ぜて、溶かすだけ
超シンプルな製造過程

条件検討：高強度なセルロースナノファイバーゲルを作る

+NaOH +クエン酸 凍結融解 → 圧縮しても壊れない 吸水して形がすぐに復元

+NaOH 凍結融解 → 圧縮すると形が戻らず つぶれる

凍結融解のみ → 圧縮すると形が戻らず つぶれる

NaOH・クエン酸・凍結融解がゲルの高強度化のカギ！

NaOH と凍結がセルロースに及ぼす影響

X線回折による構造解析

+NaOH +クエン酸 凍結融解 → セルロースII (II型セルロース) の結晶構造に「相転移」

+NaOH 凍結融解のみ → セルロースI (I型セルロース)

初めての発見
凍結凝集層で結晶相転移が起こる
低濃度のNaOHで結晶相転移が起こる (0.2 mol/l)

クエン酸が、相転移したセルロースナノファイバーゲルに及ぼす影響

フーリエ変換赤外線分光法 (FT-IR) による解析

カルボキシ基のピークの出現
+NaOH +クエン酸 凍結融解 → カルボキシ基の導入 +クエン酸との架橋

導入されたカルボキシ基

凍結凝集層にクエン酸が浸透することで反応が起こる

初めての発見
結晶相転移が起きた凍結凝集層で、化学反応が起こる

セルロースナノファイバーゲルにおける多孔質形成のメカニズム

セルロースナノファイバー + (0.2 mol/l NaOH) NaOH 添加 → 凍結 → 凍結凝集層 + 氷結晶 → 融解 → 高強度に構造化したセルロースナノファイバー

ナトリウムイオン (Na+) がセルロースナノファイバーの間に入る
セルロースの水酸基 (-OH) が水酸化イオン (-OH-) になる (1アルカリ性になったことに起因) → 静電反発が起こる
セルロースナノファイバーがバラバラになる

凍結によりNaOHの濃度が上昇
さらにバラバラになる条件だが、凍結により空間が制限されているので再構造化が起こる

クエン酸 添加 → クエン酸 (pH1.5) が浸透して酸性に！
水酸化イオン (-OH-) が水酸基 (-OH) に戻る
水素結合が形成しやすくなり、架橋による構造化が進行
セルロース同士、カルボキシ基同士、セルロースとクエン酸間で架橋反応

凍結の魔法！一般的な化学反応との違い

一般的な化学反応
セルロース + NaOH → 化学反応 → 粒子の衝突率 (反応物の濃度) に比例
反応の効率を高めるためには濃度を上げるなどの工夫が必要

凍結を利用した化学反応
凍結凝集層 + 反応液 + 氷結晶

凍結凝集層
凍結することで、反応空間が制限され、分子同士が接近する特殊な環境に → 化学反応の効率増大
反応液は凍結凝集層へ浸透可能

セルロースの結晶転移を、従来の1/15のNaOH濃度で実現
さらにクエン酸を浸透させて、凍結により空間が制限されているにも成功
混ぜて、氷らせて、混ぜて、溶かすだけ
本手法は極めて簡易な手法
完成したセルロース多孔質は応用性が極めて高い

多孔質なセルロースナノファイバーゲルを一般社会へ応用する

セルロースナノファイバー + (0.2 mol/l NaOH) 水酸化ナトリウム 添加 → 冷凍庫 凍結 → 室温でクエン酸 添加 → 冷凍庫 融解 → 完成！

ここで機能性素材を混合

活性炭 → 凍結 + クエン酸 添加 + 融解 → 高強度多孔質ゲル

粘土鉱物粉末 → 凍結 + クエン酸 添加 + 融解 → 高強度多孔質ゲル

ゲルの自重の3倍以上の重さの粉末を保持可能！

使用例：金属イオン吸着性能の評価
水中でもゲルの形状を安定に保持可能
水中での継続的な使用が可能

吸着率 (%)
Pb 80, Cu 80, Zn 80

鉛 (Pb)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn) を高効率で吸着

セルロースナノファイバーゲル
生分解性、耐酸性を持ち、様々な粉末を保持して吸着剤や触媒への応用が可能

今後期待される展開

新たな科学的展開
「氷結晶空間」*1を利用した新しい化学反応の発見と材料開発
「均一相」*2では見られなかった新しい化学特性や現象の発見
中性子線を利用して詳しい反応機構を解明する予定

新たな材料展開
放射性物質吸着などによる環境浄化剤、有用金属回収材、二酸化炭素等の吸着剤、再生医療材料等への展開
セルロースを原料に、エネルギーや資源を生み出す技術の創製