

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2021年 4月 19日

研究課題	金属ナノ粒子を用いる導電性セルロースナノファイバーフィルムの開発	助成金額
		300万円
ふりがな	しいぎ ひろし	研究助成申請年度
研究者氏名	椎木 弘	2019年度 ・ 2020年度
所属機関	大阪府立大学	研究期間
		2020年4月～2021年3月
役 職	教授	
連絡先	〒599-8570 大阪府堺市中区学園町1-2 TEL 072 (254) 9875	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

微生物や植物から得られるセルロースナノファイバー（CNF）は軽量で優れた機械強度をもつことから、近年、新しい材料として注目を浴びている。しかし、複合化には他の材料との相溶性を高めるために、化学的処理による表面改質を要する。このような処理はCNF本来の機械特性とのトレードオフであるばかりでなく、材料コストを著しく高騰させる。現在、CNFの利用に関して有機材料や高分子材料などとの複合化による応用に制限されている。CNFと無機材料の複合化については、これまでに触媒フィルターや機能紙に関する報告があるだけで、その他の用途についてはほとんど検討されていない。本研究では、金属ナノ粒子の化学修飾によって、CNFと金属ナノ粒子との自発結合を介した複合化を実現するとともに、化学安定性、柔軟性、機械強度、自在成形性などに優れた、これまでにない導電フィルムの開発に世界に先駆けて挑戦した。

CNFは水に不溶であるが解繊により良好な分散性を示すため、水を媒体として金ナノ粒子（AuNP）分散液と容易に混合できる。この混合分散液においてAuNPとCNFが自発的に結合することを見出した。両者を混合した直後の分散液はAuNPに基づく赤色を示したが、両者の結合が進行するにつれ、赤色の綿状構造体が形成され（～4時間）、やがて赤黒色の沈殿が生じた（～8時間）。このとき、上澄み液に赤色の着色が見られなかったことから、分散液中のすべてのAuNPがCNFに結合したものと推察された。両者の表面の化学構造から特異的な結合は考えにくいことなどを勘案して、AuNPとCNFの間に水素結合が生じる一方、AuNPは互いに静電的に反発してCNFに疎に固定化されるものと結論した。

AuNPとCNFの混合分散液中で自発的に形成される綿状の構造物はろ過により簡単に水溶媒と分離することができ、乾燥するとフィルターメンブレンから自立性のAuNP/CNF複合膜を剥離することができた。AuNP含有量1 vol%以下では赤紫色の複合膜が得られたが絶縁性であった。AuNP含有量の増加と共に比抵抗率は大きく減少し、13 vol%では金と同等の導電性を示した（比抵抗率 $2.9 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ ）。この複合膜は黒茶色の光沢をもち、折り曲げても割れることなく優れた柔軟性をもちながら、金板の5倍以上の高い引張強度特性を示した。また、湿ら

せた 2 枚の複合膜の端を重ね合わせて乾燥させると、異なる複合膜表面の AuNP と CNF が再び水素結合を形成し、一枚の複合膜となった。貼り合わせた複合膜の比抵抗率、引張強度に遜色は見られず、金箔のように貼り合わせて利用することが可能であった。さらに複合膜を酸やアルカリ、中性洗剤水溶液に浸漬して超音波処理を行ったが、複合膜の崩壊や複合膜からの AuNP の溶出は見られなかった。このようにして、我々は AuNP と CNF の複合化によって自立性を有するほどに破れない金箔の作製に成功した。AuNP と CNF のそれぞれの特長を有する複合膜は、柔軟性や機械強度、化学安定性、自由成形性に加え、導電性や自己修復機能を兼ね備えたこれまでにない新しい材料、あるいは次世代技術として期待される。本技術により、従来技術の有する課題を克服し、人体の様々な動きに対応可能で生体適合性に優れたこれまでにない配線や電極などの形成を提供することができる。さらに、体格や目的に応じてテーラーメイド可能な遠隔医療用ウェアラブルデバイスやスマートテキスタイルが実現できる。既に、脈拍や血圧、体温、呼吸速度など、物理的なバイタルサインに着目したウェアラブルデバイスの市場は開拓されている。これらのデバイスには、従来の高密度実装技術が用いられているが、銅やニッケルなどの金属を用いた配線やセンサ電極が使用されているため、化学安定性が低く、腐食による導電性低下や金属アレルギーの発症など、皮膚への接触や低侵襲的な計測を困難なものにしている。また、金属使用量が多く、薄膜や配線の柔軟性や成形性が乏しいことなど、技術的、および装着快適性の観点からウェアラブルデバイスの用途や拡張性を制限している。我々が開発した技術は、従来技術の有する多くの課題を克服するのみならず、CNF と金属ナノ粒子の双方の特長を活かした複合フィルムの形成において、混合液を用いた鋳型成形や塗布によるパターン形成や、あらかじめ形成したフィルムの加工が自在であるなど、従来の高密度実装技術では実現できなかった多くの用途に展開できる技術的優位性をもつ。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

標的物質を簡便に検出できるバイオセンサの開発には、特異性や感度の向上に加え、安定かつ容易に作製できる材料を開発することが極めて重要である。例えば、PET やポリイミドなどのプラスチックシートに導電性インクを印刷して得られるセンサチップの電極表面に酵素や抗体などのバイオレセプターを配置することで化学物質の計測が可能になる。しかしながら、このようなセンサチップを皮膚に直接貼り付けると、運動による位置ずれや発汗量の変化に基づく計測エラー等が生じる。このため、センサチップの微細化、及び発汗による測定値のズレを補正するシステム等の開発が必要となる。汗に含まれる様々な代謝産物や電解質は血液と相関性を持っているため、これらの代謝産物を標的としたセンサの開発がウェアラブルデバイスの分野で大きく注目されている。また、電極が微細化されると一つの電極が取得する情報は局所的なものとなるため、広い範囲で情報を取得する場合、多点計測が必要になる等、ウェアラブルデバイスの設計に更なる工夫を講じる必要が生じる。

本技術で作製したフィルムは、従来のセンサチップ素材に比べ、導電性、柔軟性、機械強度、耐熱性、化学安定性に優れるのみならず、汗などの水分を吸収し、その水分に含まれる化学物質を計測することが可能である。吸水においても電極特性は安定していることから、金属ナノ粒子と CNF の混合溶液からなる導電性インク、あるいは両者からなる導電フィルムとして貼り付け、スマートテキスタイルやウェアラブルデバイスに適用することで、従来の高密度実装技術では困難であった化学物質の計測が実現できる。また、ラベルやパウチなど種々の形状にも対応できることから、食品や飲料の化学物質の計測に基づいた品質管理や、電磁界や電波などを用いた無線通信 (RF) タグとして利用できる。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

【学会発表】

第 80 回分析化学討論会 (2020 年 5 月, 「オンライン開催」)

田邊 壮, 齊藤真希, 平井信充, 椎木 弘

Y1040.金ナノ粒子/セルロースナノファイバ複合膜の特性評価

日本繊維機械学会 第 73 回年次大会 (2020 年 6 月, 「オンライン開催」)

田邊 壮, 松井響平, 孫 術益, 山本陽二郎, 椎木 弘

P1-04.金属ナノ粒子被覆による導電性マルチフィラメントの開発

松井響平, 田邊 壮, 孫 術益, 椎木 弘

P1-21.金属ナノ粒子/セルロースナノファイバ複合膜によるセンシング

田邊 壮, 松井響平, 孫 術益, 山本陽二郎, 椎木 弘

A2-01.金属ナノ粒子被覆による導電性マルチフィラメントの開発

松井響平, 田邊 壮, 孫 術益, 椎木 弘

A2-02.金属ナノ粒子/セルロースナノファイバ複合膜によるセンシング

第 66 回 ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会 (2020 年 11 月, 「オンライン開催」)

松井響平, 田邊 壮, 椎木 弘

G12.金ナノ粒子を用いたフレキシブル電極によるセンシング

【論文投稿】

- 1) 椎木 弘, セルロースナノファイバーの金ナノ粒子による機能化, *月刊せんい*, **73**(4), 253-258(2020).
- 2) 椎木 弘, 破れない金箔フレキシブル金属薄膜, *表面技術*, **71**(6), 408-411(2020).
- 3) 椎木 弘, セルロースナノファイバーを用いた低コスト・高機能な金箔, *JETI*, **68**(6), 33-36(2020).
- 4) 椎木 弘, 金属ナノ粒子の機能探索とセルロースとの複合化による新しい素材開発, *Web Journal*, **11**, 11-13 (2020).

【著書】

- 1) 抗ウイルス・抗菌製品開発, 第3編第7章 (分担) 山本陽二郎, 椎木 弘, 203-212, エヌ・ティ・エス (2021).

【特許】

- 1) 特願 2020-136975 「複合膜, 該複合膜を備えたセンサ素子, 体脂肪率測定装置, 及び電気化学セル装置, 並びに該センサ素子を備えたウェアラブル測定装置」, 発明人: 椎木 弘, 出願人: 公立大学法人大阪, 出願日: 令和 2 年 8 月 14 日.