

論文内容要旨 (和文)

平成27 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学 専攻 物質化学工学 分野

氏名 _____ 宋侶洋



論文題目 セルロースナノファイバーフィルム内の色素及び金ナノ粒子の分散性と光学特性

「研究の背景」

セルロースは最も豊富に存在するバイオマス資源で、紙などの原料として広く使用されている。最近、TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル) 触媒による酸化で得られた直径10nm以下のセルロースナノファイバー (CNF) が優れたフィルム及びプレート材料として注目されている。CNFフィルムは高い光学的透明性、機械的強度、低熱伝導率および低い通気性を持ち、複合材料、難燃性材料、食品包装フィルム等への応用が期待されている。また、CNFはナノ粒子の支持マトリックスとしても注目されている。ナノ粒子を組み込んだCNF材料は、効率的な担持触媒、電気光学フィルム、マイクロエレクトロニクス部品および他の高性能材料として期待されている。

「研究の目的」

本研究では、色素分子やナノ粒子をドーブしたCNFフィルムの調製及びその特性について検討した。CNFをマトリックスとして利用する場合、作製したフィルムの内部構造とその特性を明らかにする必要がある。この内部構造によりフィルム内に取り込まれた分子や微粒子の分散状態や相互作用が異なり、ドーブした物質の発光特性、光吸収特性が通常のポリマーフィルムと異なる可能性がある。本研究ではこの点についてポリマーフィルムと比較検討し、明らかにすることを目的とした。また、天然セルロースをTEMPOで酸化すると繊維の微細化と官能基の導入により反応性を持つ可能性もある。一方、金ナノ粒子の原料となるHAuCl₄自体も還元され易い物質である。そこで、CNFによるHAuCl₄からの金ナノ粒子の生成の可能性とこれを応用した金ナノ粒子含むCNFフィルムの作製の可能性を明らかにし、さらに得られたフィルムの特性を検討することを目的とした。

「論文構成内容」

本論文は、第1章から第7章で構成される。

第1章では、緒論としてバイオマス素材の中でセルロースが占める位置、天然セルロース繊維の構造及び現在注目されているCNFについての概要を示した。CNFについてはその製造法と製造方法によって異なるCNFの特性を示し、本研究で用いたTEMPO酸化CNFの特徴を示した。その上で、TEMPO酸化CNFを用いて行う本研究の目的について述べた。

第2章では、TEMPO酸化CNFからのフィルムの作製とその性質について述べた。TEMPO酸化によって得られたCNF分散水溶液を乾燥することにより膜厚20~30µmのCNFフィルムを得た。このCNFフィルムはポリマー膜と同様に透明であるが、PVAなどのポリマー膜より硬く脆い性質を示した。CNFフィルムの微細構造をSEM観察し、CNFフィルムが幅10 nm程度のナノファイバーの集合体であることがわかった。また、XRD及びFT-IR測定より、調製したCNFが結晶性の

剛直な部分を持ち、解離したカルボキシル基を有することが示された。解離したカルボキシル基は、TEMPO酸化中に取り込まれたNa⁺イオンを対カチオンとして有した。

第3章では、CNFフィルム内での色素分子の分散性と光学特性について述べた。1,8-アニリノナフタレンスルホン酸 (ANS)、1-アミノピレン(1-AP)及びルテニウム錯体(Ru(bpy)₃²⁺)の3種類の色素をCNFフィルム内にドーブし、内部環境及びフィルム内での色素の分散性をポリマーフィルムであるポリビニルアルコール (PVA) フィルム及びポリアクリル酸 (PAA) フィルムと比較しながら検討した。検討の結果より、TEMPO酸化によって得られたCNFはカルボキシル基を持つものの、ナトリウム塩として存在するために酸として色素に及ぼす影響は少ないことが示された。また、Ru(bpy)₃²⁺のフィルム内での発光及び発光寿命測定から、CNF膜は剛直なセルロースナノファイバーが積層したものであり、ポリマー膜と比較してドーブした色素の分散性が劣り、凝集体を形成しやすい可能性が示された。

第4章では、CNFフィルム内での金ナノ粒子の分散性と光学特性についてPVA,PAAフィルムと比較検討した結果を示した。数nmから数十nmの大きさの金ナノ粒子をCNFフィルムにドーブし、プラズモン吸収スペクトルの変化から分散性を検討した。・OH基のみを持つPVAでは水溶液中と同様のスペクトルを示し高い分散性を持つのに対し、-COOH基を持つPAAフィルムでは長波長側に大きな吸収を示し、金ナノ粒子の凝集が起きていることを示した。CNFフィルムのスペクトル及びフィルムが示す色よりこれらの中間的な分散性を示すことが明らかになった。

第5章では、CNFの反応性に着目し、HAuCl₄との反応による金ナノ粒子の生成について検討した。CNFとHAuCl₄を含む水溶液を加熱および光照射することによる金ナノ粒子の生成を吸収スペクトル及びTEM観察により調べた。CNF存在下で加熱、光照射の双方で金ナノ粒子の生成が確認された。生成した金ナノ粒子は、加熱、光照射とも楕円形または紐状であり、有機酸等を還元剤に用いた一般的な調製法で得られる球状のものとは異なった。これは、CNFの還元剤としての性質以外に分散剤としての性質が有機酸等とは異なるためと考えられた。

第6章では、第5章の結果に基づき、CNFとHAuCl₄を含む水溶液から加熱による金ナノ粒子の生成とフィルム形成を同時に行い、得られた金ナノ粒子を含むCNFフィルムの特性を検討した。得られたCNFフィルムは金ナノ粒子をドーブしたCNFフィルムとは様々な点で異なるが、特に高いHAuCl₄濃度で得られたCNFフィルムは金色で高い光反射、X線回折ピークを示すが電気伝導度等において金属的な性質は示さないなどの性質を持っていた。

第7章では、本論文の総括として得られた研究結果についてまとめた。

論文内容要旨 (英文)

平成27 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学 専攻 物質化学工学 分野

氏名 _____ 宋侶洋



論文題目 Dispersibility and optical properties of dyes and gold nanoparticles in cellulose nanofiber film

Cellulose nanofibers (CNF) obtained by oxidation of natural cellulose fiber using a TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine oxy radical) catalyst have attracted much attention as excellent materials for producing transparent films or plate materials having high mechanical strength. In the present study, dye molecules and Au nanoparticles (AuNPs) were doped in CNF films and their dispersibility in the films was investigated from absorption and emission properties of the dyes and the AuNPs. Further, AuNPs formation due to reduction of HAuCl_4 and stabilization of AuNPs both by CNF was investigated and it was applied for the preparation of AuNPs-doped CNF film.

In the case of a dye-doped CNF film, the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ doped film most clearly showed the difference between the CNF film and polymer films. Emission decay measurements showed exponential decay of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in the polymer films and non-exponential decay in CNF film. The decay characteristics and other spectral changes indicated aggregation of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in CNF film. The results show lower dispersibility of doped molecules in the CNF film compared with polymer films.

AuNPs doped in the films showed different colors and absorption spectra depending on the kind of the films. When AuNPs were doped in PVA film which contains -OH group, the color and absorption spectrum were similar to those in aqueous solution, which indicated good dispersibility of the AuNPs. In contrast, when AuNPs were doped in PAA film which has -COOH group, an absorption spectrum at longer wavelength appeared, indicating aggregation of AuNPs. The CNF film which contains both -OH and -COOH groups showed intermediate properties between them.

Generation of AuNPs from HAuCl_4 by CNF under heating and light irradiation conditions was confirmed. Unlike those obtained by a general method, the produced AuNPs were not spherical but elliptical or string-like. The shape of the AuNPs was thought to have reflected the stabilizing ability of CNF.

Based on the results of the thermal reduction, AuNPs/CNF composite films were prepared only by heating and drying the aqueous solution containing HAuCl_4 and CNF. Blue and golden films, respectively, were obtained at low and high HAuCl_4 concentrations. The golden film was similar to the gold, and showed high light reflectance and high X-ray diffraction intensity. However, the film did not show metallic properties such as electrical conductivity.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成30年 8月 3日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 會田 忠弘
 副査 多賀谷 英幸
 副査 木俣 光正
 副査
 副査



印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料工学専攻・物質化学工学分野		氏名	宋 侶洋
論文題目	セルロースナノファイバーフィルム内での色素及び金ナノ粒子の分散性と光学特性			
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成30年 7月25日～ 平成30年 8月 2日	
論文公聴会	平成30年 8月 2日	場 所	工学部3-2703室	
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成30年 8月 2日	

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

セルロースナノファイバーは植物繊維をナノサイズに微細化したもので、新たな材料をして注目されている。特に、TEMPO 酸化触媒を用いて化学的にナノサイズ化したものは微細で乾燥するとポリマーのように透明なフィルムやプレートが得られる。本研究ではこの TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (CNF) について以下の2つの点に着目して検討を行っている。1) CNF フィルムは透明であるがナノスケールでは不均一であり、色素分子やナノ粒子をドープするとポリマーフィルムとは異なる発光特性、吸収特性を示す可能性が考えられる。2) セルロース繊維のナノサイズ化と酸化過程での官能基の導入により反応性を持つフィルム形成物質となる可能性が考えられる。

1) についてはルテニウム錯体等の吸収・発光スペクトル、発光寿命の測定から CNF フィルムではポリマーフィルムとは異なり、微小な凝集体を形成し発光や光吸収特性が変化することを明らかにした。また、ナノ粒子として金ナノ粒子をドープし、吸収スペクトルから金ナノ粒子と CNF 間での相互作用について明らかにした。

2) については、CNF の金ナノ粒子の原料である塩化金酸の還元能力と生成した金ナノ粒子に対する安定化能力について検討した。その結果、CNF は塩化金酸の還元力を有するが安定化能力は弱く、球状以外の金ナノ粒子が生成することを明らかにした。さらに、CNF と塩化金酸の水溶液を加熱乾燥するだけで配向した金プレートを含む CNF フィルムが得られることを示し、このフィルムの光学的、電気的性質を明らかにした。さらに、CNF フィルム内での金プレート粒子の生成と配向メカニズムについても明らかにしている。

以上の論文内容は新規性・独自性を有し、研究背景・目的も正しく述べられている。また、学位論文として記述が論理的であり、構成は適切で体裁は整い、明確な結論が述べられている。さらに、専攻・分野が定める発表論文数を満たしており、論文は専攻分野で承認した専門誌に掲載されている。以上から審査基準を満たしており合格と判定した。

また、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

学位論文の内容について主査、副査の下で約1時間の口頭発表と質疑応答を行った。質問に対し適切に答えており、この分野において十分な知識と研究能力を持つことが確認された。この最終試験の結果、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断され、合格とした。