

木質バイオマス由来成分からなる有機ゲルアクチュエータの開発

東京科学大学 物質理工学院
道信 剛志

1. はじめに

アクチュエータとは電気エネルギーを回転・曲げなどの物理的運動に変換する装置であり、人間を模倣したソフトロボットの構成成分として用いられている。圧電セラミックスなどが従来用いられてきたが、人の滑らかな動きを再現するためには有機ゲルを用いたアクチュエータの開発が求められている。

有機ゲルアクチュエータの報告は多いが、従来材料は石油由来成分を用いたものがほとんどであり、製造量が増えると二酸化炭素排出量が増加し、付随する地球温暖化や気候変動の問題が生じる^{1,2)}。本研究では、木質バイオマスの主成分であるセルロースとリグニンを素材として採用し、高性能な有機ゲルアクチュエータを開発することを目的とした。

本研究で用いる材料は環境負荷が低い植物資源である。中でも木質バイオマスはセルロースやリグニンなど機能性材料の原料となり得る高分子が豊富に存在しており、その有効利用法の確立が求められている³⁻⁶⁾。セルロースは製紙工業で幅広く用いられているが、リグニンは複雑な架橋構造のため化学構造が明確ではなく、我が国では黒液の段階で燃焼してバイオマスエネルギーとして利用されている。過去の研究において、リグニンを低分子芳香族化合物に加水分解した後、リグニン分解菌 *Sphingobium* sp. SYK-6 株を作用させると 2-ピロン-4,6-ジカルボン酸 (PDC) を選択的に生産できることを見出している⁷⁾。PDC は強酸性のカルボン酸を 2 つ有するため、水素結合によって分子間を連結する役割を果たすことが期待される⁸⁾。

2. 有機ゲルの作製

セルロースと PDC を任意の割合で混合して有機ゲルを作製した。セルロースのヒドロゲルは数多く報告があるが、機械強度が劣ったり、イオン伝導性が十分ではないため、優れたアクチュエータとして確立できていない。そこで、高い機械強度が期待できる有機ゲルに着目している。LiCl を含むジメチルアセトアミド (DMAc) にセルロースを溶解させた後、PDC を添加してゲル化させた。PDC は $pK_a \sim 1.1$ の非常に強い酸であるため、電圧印加による優れたアクチュエータ挙動が期待できる⁸⁾。PDC の比較試料として石油由来のイソフタル酸 (IA) を用いて同様の実験を行い、それぞれのアクチュエータとしての挙動を比較した。

まず、LiCl を含むジメチルアセトアミド (DMAc) にセルロースを溶解させた後、PDC を添加してゲル化させた。セルロースの DMAc 溶液を得るために、セルロースパルプを 10wt% の LiCl を含む DMAc に分散させ、混合物を攪拌しながら 150°C に加熱してパルプを全て溶解させた。その後、室温まで冷却した後、PDC または IA 粉末を一定濃度で添加し、セルロース-PDC

またはセルロース-IA 有機ゲルを得た (図 1a)。バイオマス由来 PDC を用いた方が石油由来 IA を用いた場合よりも優れたゲル化能を有することを明らかにした (図 1b)。

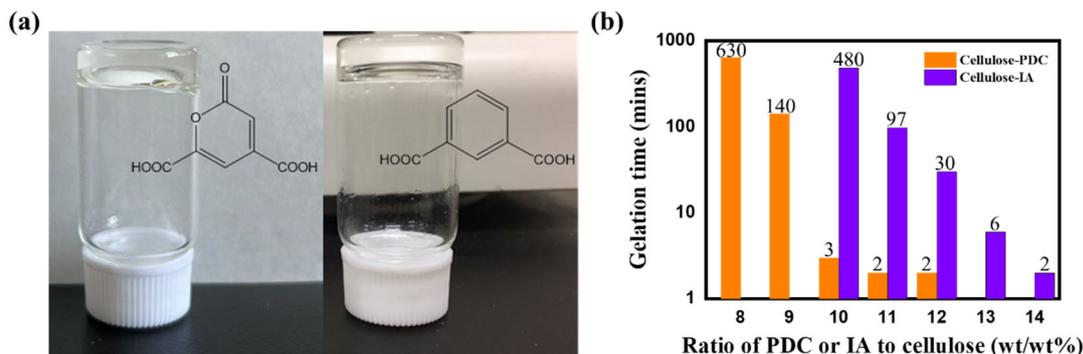


図 1. (a)セルロース-PDC の有機ゲル (左) とセルロース-IA の有機ゲル (右) の写真。溶媒は LiCl を含む DMAc を用いている。サンプル瓶を反転させても液体が流れださないことから有機ゲルの生成を確認している。(b)PDC または IA のセルロースに対する添加量と有機ゲルが生成するまでにかかる時間の相関。PDC の方が少ない添加量で速くゲル化していることから高いゲル化能を有していると言える。

3. ゲル化機構の解析

セルロース-PDC およびセルロース-IA 有機ゲルのゲル化機構を調べるために、FTIR スペクトルを測定した (図 2a)。セルロース-PDC 有機ゲルでは、 1723cm^{-1} と 1746cm^{-1} の PDC カルボニル基の伸縮振動ピークが、それぞれ 1717cm^{-1} と 1745cm^{-1} にレッドシフトしていた。これらのシフトは、セルロースの水酸基と水素結合を形成しているためと結論付けた⁹⁾。他の水素結合由来の非対称伸縮振動ピークは 770cm^{-1} にも観察された。セルロース-IA 有機ゲルでも同様の FTIR スペクトルのピークが観察された。IA のカルボニル伸縮振動ピークは 1715cm^{-1} から 1714cm^{-1} にシフトした。また、 $750\sim 950\text{cm}^{-1}$ の範囲に水素結合由来の非対称伸縮振動ピークが観察された。これらの結果は、セルロースとジカルボン酸の間の水素結合の形成が、ゲル化の開始段階で重要な役割を果たしていることを示唆している。

有機ゲルの内部構造を調べるために、中性子小角散乱(SANS)を測定した (図 2b)。試料はセルロース (1%) DMAc 溶液、セルロース (1%) -PDC (9%) 有機ゲル、セルロース (1%) -IA (10%) 有機ゲルで、石英キュベット中に調製した。有機ゲル、セルロース溶液、さらに LiCl/DMAc 溶液の散乱強度は、LiCl/DMAc 凝集体に帰属される低 Q 領域で増加した。セルロース-PDC 有機ゲル、セルロース-IA 有機ゲル、およびセルロース DMAc 溶液において得られたポリマーの相関長は、それぞれ 6.0 nm、11 nm、および 8.1 nm であった。したがって、セルロース-PDC 有機ゲルでは、セルロース-IA 有機ゲルよりもコンパクトなポリマーネットワークが形成されていることを意味している。さらに、セルロース-IA 有機ゲルはセルロース溶液よりも高い ξ を示し、多数のネットワーク欠陥の形成が観察された。

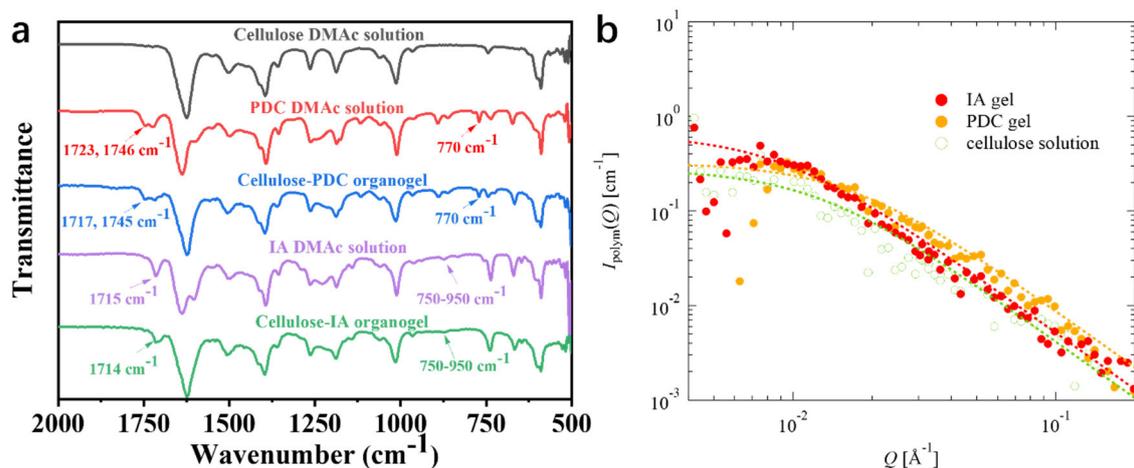


図2. (a)セルロース LiCl/DMAc 溶液 (黒)、PDC LiCl/DMAc 溶液 (赤)、セルロース-PDC 有機ゲル (青)、IA LiCl/DMAc 溶液 (紫)、セルロース-IA 有機ゲル (緑) の FTIR スペクトル。(b)セルロース DMAc-d₉ 溶液、セルロース-PDC 有機ゲル、セルロース-IA 有機ゲルの SANS プロファイル。LiCl、PDC、IA の濃度はそれぞれ 5%、9%、10% に設定した。

4. 熱物性の調査

有機ゲルと LiCl/DMAc 溶液の熱特性を DSC で調べた。LiCl/DMAc 溶液とセルロース-PDC 有機ゲルは最初の加熱過程で約 116°C に鋭い吸熱ピークを示し、これは DMAc 中の LiCl の解離に起因すると考えられる。この過程で、DMAc 中に Li⁺ と Cl⁻ が均一に分散していることになる。同様に、セルロース-IA 有機ゲルでは 117°C に吸熱ピークが現れた。どちらの有機ゲルも冷却過程では明らかな結晶化ピークは観察されなかった。2 回目の加熱過程では、セルロース-PDC 有機ゲル、セルロース-IA 有機ゲル、LiCl/DMAc 溶液の吸熱ピークはそれぞれ 44°C、34°C、44°C に観察された。Li⁺ の DMAc への溶媒和が高温で弱まったため、Li⁺ と DMAc の複合体が解離する際に、DMAc 分子間の水素結合が再形成されたと考えられる。

5. イオン伝導度の調査

室温で有機ゲルの電気化学インピーダンス分光法 (EIS) によるナイキストプロットを測定した (図 3a-c)。すべてのプロットが直線で近似でき、有機ゲルのイオン伝導が非ファラデー型で説明できることを示している。5wt% の LiCl を添加した有機ゲルは、10wt% の LiCl を添加した有機ゲルよりも高いイオン伝導度を示したが、これは LiCl が高濃度で再結晶化したためと考えられる (図 3d,e)。また、有機ゲルの導電率は、PDC、IA、セルロースの濃度に反比例した。これは、有機ゲル中の高密度ポリマーネットワークがイオン伝導の空間を狭めているためと考えられる (図 3f)。すべてのセルロース-PDC 有機ゲルが、対応するセルロース-IA 有機ゲルよりも高いイオン伝導度を示した。これは、PDC の酸性度が強いため、セルロースが空気中の水分を吸着した後により多くのプロトンイオン化することで説明できる。さらに、より強い極性を

持つ PDC のカルボキシル基は、 Li^+ イオンの移動効率を向上させるイオン伝導経路を形成することができる。したがって、セルロース-PDC 有機ゲルのイオン伝導度は 4.14 mS cm^{-1} に達した。

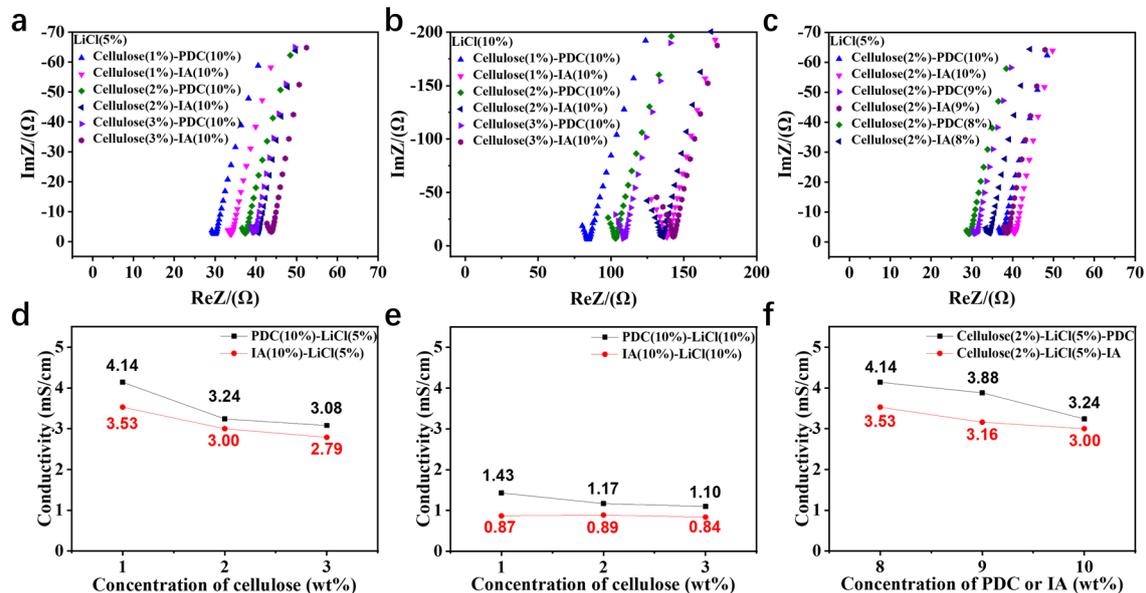


図3. (a)5wt%のLiCl、(b)10wt%のLiCl、(c)異なる濃度のPDCまたはIAを添加した有機ゲルのEISプロット。対応するイオン伝導度をそれぞれ(d)、(e)、(f)に整理している。

6. アクチュエータの作製および評価

開発した有機ゲルの応用分野を開拓するため、セルロース-PDC 有機ゲルおよびセルロース-IA 有機ゲルを電気応答性アクチュエータに用いた。電界印加方向に沿って有機ゲル内部にイオン勾配が生じることでゲルが曲がるのが分かった。具体的には、負に帯電したカルボキシル基はポリマーネットワークに固定されているのに対し、 Cl^- アニオンは自由に移動してアノード極付近に凝集し、 Li^+ カチオンはカソード極付近に凝集した。その結果、アノード極付近では固定されたポリアニオンと Cl^- アニオンが反発し合い、DMAc分子がアノード極付近の有機ゲル内部の空間に容易に侵入することができるようになる。これにより、有機ゲルは陽極側で膨潤し、陰極側で収縮し、結果としてアクチュエータは陰極側に曲がった (図4a)。

有機ゲルを室温で12時間放置して空気中の水分を吸収させると、有機ゲルが強化された。0.1M LiCl/DMAc溶液をアクチュエータの電解質溶液として使用し、有機ゲルを $5.0 \times 1.0 \times 50.0 \text{ mm}^3$ の短冊状に切断して試料とした。一端を垂直に固定した有機ゲル片を、LiCl/DMAc溶液で満たした透明チャンバーの中央に置き、2つのタングステン電極で挟んだ。その後、電圧を徐々に上げながら有機ゲル試料の曲げ角度を記録した (図4b,c)。セルロース-PDC 有機ゲルの曲げ角度は、10 V印加すると 10° に増加し、40 Vで最大値 34° に達した。以上より、リグニン由来のPDCを電気応答性成分として有機ゲルに導入することで、非水系でソフトアクチュエータ機能を実現できることが示された。

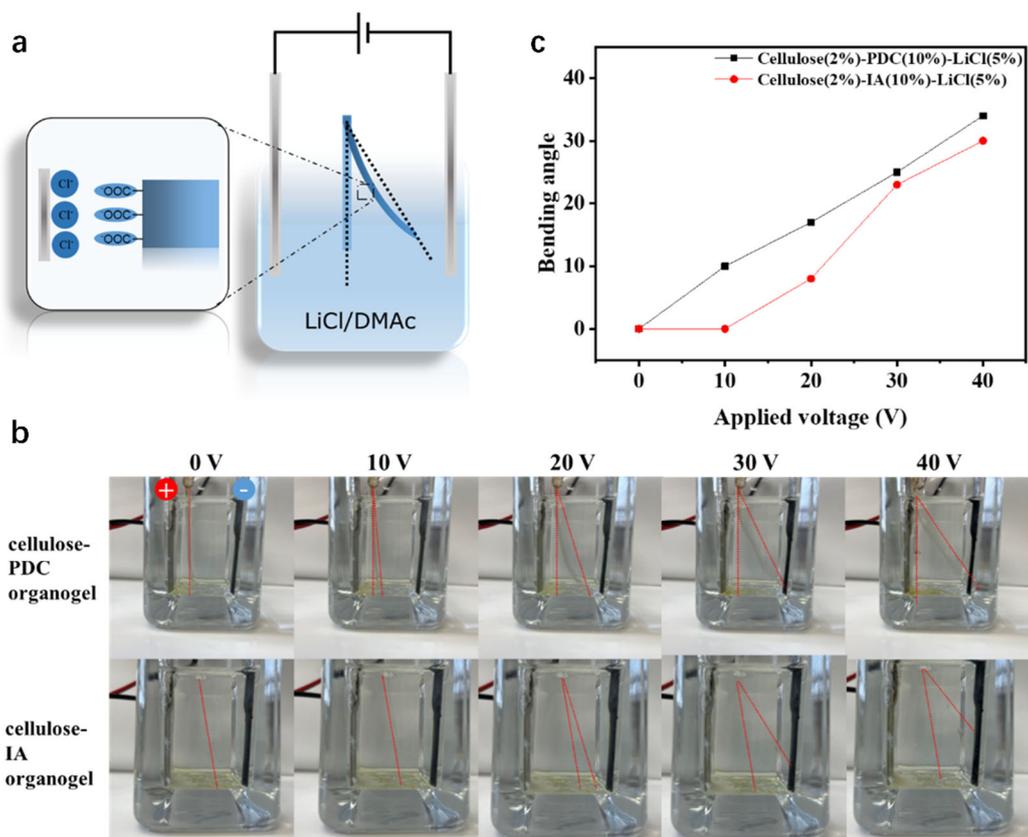


図4. (a) 電圧印加時の有機ゲルの曲げ作動の模式図。(b) 異なる電圧における有機ゲルの屈曲の写真。(c) セルロース-PDC 有機ゲルおよびセルロース-IA 有機ゲルの印加電圧による最大曲げ角度。電圧にほぼ比例して曲げ角度が増大する様子が分かる。

7. まとめ

本研究では、まず、セルロースと PDC またはセルロースと IA の間の水素結合が、有機ゲルを創出することを明らかにした¹⁰⁾。セルロース-PDC 有機ゲルはセルロース-IA 有機ゲルよりも優れた機械特性とアクチュエータ性能を示したため、化石燃料由来の材料に代わり木質バイオマス由来の材料を利用する流れが今後の研究において主流になることが予想される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) J. M. Scheiger, S. Li, M. Brehm, A. Bartschat, P. Theato, P. A. Levkin, "Inherently UV Photodegradable Poly(methacrylate) Gels", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 2105681, 2021.
- 2) Y. Zhang, Y. Zhao, Z. Peng, B. Yao, Y. Alsaïd, M. Hua, D. Wu, Y. Qiu, Q. Pei, X. Zhu, Z. He, X. He, "Ultrastretchable Polyaniline-Based Conductive Organogel with High Strain Sensitivity", *ACS Materials Lett.*, vol. 3, pp. 1477-1483, 2021.
- 3) Y. Ye, L. Yu, E. Lizundia, Y. Zhu, C. Chen, F. Jiang, "Cellulose-Based Ionic Conductor: An Emerging Material toward Sustainable Devices", *Chem. Rev.*, vol. 123, pp. 9204-9264, 2023.
- 4) H. Jia, T. Michinobu, "Cellulose-Based Conductive Gels and Their Applications", *ChemNanoMat*, vol. 9, no. e20230020, 2023.
- 5) C. Chen, L. Hu, "Nanocellulose toward Advanced Energy Storage Devices: Structure and Electrochemistry", *Acc. Chem. Res.*, vol. 51, pp. 3154-3165, 2018.
- 6) D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, "Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material", *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 44, pp. 3358-3393, 2005.
- 7) Y. Otsuka, T. Araki, Y. Suzuki, M. Nakamura, N. Kamimura, E. Masai, "High-level production of 2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid from vanillic acid as a lignin-related aromatic compound by metabolically engineered fermentation to realize industrial valorization processes of lignin", *Biores. Technol.*, vol. 377, no. 128956, 2023.
- 8) T. Michinobu, M. Bito, Y. Yamada, Y. Katayama, K. Noguchi, E. Masai, M. Nakamura, S. Ohara, K. Shigehara, "Molecular Properties of 2-Pyrone-4,6-dicarboxylic Acid (PDC) as a Stable Metabolic Intermediate of Lignin Isolated by Fractional Precipitation with Na⁺ Ion", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 80, pp. 2436-2442, 2007.
- 9) T. Michinobu, M. Hishida, M. Sato, Y. Katayama, E. Masai, M. Nakamura, Y. Otsuka, S. Ohara, K. Shigehara, "Polyesters of 2-Pyrone-4,6-Dicarboxylic Acid (PDC) Obtained from a Metabolic Intermediate of Lignin", *Polym. J.*, vol. 40, pp. 68-75, 2008.
- 10) H. Jia, K. Jimbo, K. Mayumi, T. Oda, T. Sawada, T. Serizawa, T. Araki, N. Kamimura, E. Masai, E. Togawa, M. Nakamura, T. Michinobu, "Ionic Conductive Organogels Based on Cellulose and Lignin-Derived Metabolic Intermediates", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 12, pp. 501-511, 2024.