



Title	Functionalization of Cellulose Nanopaper for Eco-friendly Sensor Devices
Author(s)	春日, 貴章
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/88018
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (春 日 貴 章)

論文題名

Functionalization of Cellulose Nanopaper for Eco-friendly Sensor Devices
(環境調和型センサデバイスに向けたセルロースナノペーパー機能発現)

論文内容の要旨

本論文は、環境調和型センサデバイスを指向したナノペーパー調製手法及びセンサデバイス応用に関する研究成果をまとめたものであり、序論、本章三章、及び総括から構成される。その内容を要約すると以下のとおりである。

序論では、本研究の背景と目的について述べた。今後増え続ける情報収集機器(センサデバイス)と電子ごみによる環境負荷を低減するために必要とされている代替材料に言及し、代替材料としてのナノペーパーの特徴、優位性、及び課題について概要を述べた。

第一章では、高濃度セルロースナノファイバー(CNF)/水分散液を出発原料とした場合のナノペーパーへの影響について検討した。ナノペーパーはCNF/水分散液を乾燥させることで得られるが、これまではCNF濃度が0.5 wt%以下の希薄な分散液が使用されており、大量生産における課題とみられていた。本研究では2種類のナノペーパーに関して原料となるCNF/水分散液の濃度が得られるナノペーパーに及ぼす影響を評価した。その結果、2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl(TEMPO)触媒酸化によって調製したTEMPO酸化CNFを原料とするTEMPO酸化ナノペーパーに関しては、CNF/水分散液濃度が2 wt%程度まで上昇しても希薄分散液を使用した場合と同等の高透明ナノペーパーの調製が可能であった。一方で、過酢酸処理によって調製した過酢酸処理CNFを原料とする過酢酸処理ナノペーパーは、原料となるCNF/水分散液濃度が上昇するにつれて分散液内に不均一なCNF凝集が生じ、得られたナノペーパーの曇り度が悪化し徐々に半透明な外観となることが明らかとなった。但し、この時生じる不均一凝集は希釈・超音波処理によってほぼ解消可能な可逆的な凝集であり、適切な前処理を行うことで希薄分散液を使用した場合と同等のナノペーパーの調製が可能であることが確認された。

第二章では、過酢酸処理ナノペーパーを基板、コンデンサ誘電層、感湿層、絶縁層として用いた分解性無線湿度センサデバイスの開発を行った。ナノペーパーを基板として用いた電子回路素子に関する報告は複数為されているものの、素子と素子を複合したセンサデバイスに関しては特に実装面での知見が不足していた。本研究では、過酢酸処理ナノペーパーを主材料としたセンサデバイス実装に焦点を当て、分解性を重視した環境調和型センサデバイスの実現を目指した。過酢酸処理ナノペーパーは優れたコンデンサ誘電層としての適性を示しただけでなく、過酢酸処理CNF/水分散液の塗布、乾燥を繰り返すだけで積層が可能であった。得られた知見を用いて実装したセンサデバイスは、環境中の相対湿度情報を無線信号として発信できるだけでなく、土中で総体積の95%以上が分解するという優れた環境調和性を有していた。

第三章では、TEMPO酸化ナノペーパーを用いた水濡れ故障対策技術の開発を行った。環境モニタリング用のセンサデバイスは屋外への設置が前提となるため、水濡れ故障対策技術が必須となる。しかし、既存手法である疎水性ポリマーによる封止は、センサデバイス全体の環境調和性を損ないかねない。そこで本研究では、TEMPO酸化ナノペーパーによる水濡れ時の短絡抑制効果を検証した。その結果、TEMPO酸化ナノペーパーでコーティングした電極は水没24時間後も短絡故障を抑制可能であることが確認された。メカニズムの検証を行った結果、TEMPO酸化ナノペーパーを構成するTEMPO酸化CNFは水濡れ時に吸水・再分散し、電極間の電場によって陽極へと泳動、ゲル化することで、陽極から溶出した銅イオンを効果的に封じ込め、樹状析出成長を阻害していることが明らかとなった。

総括では、以上の研究成果をまとめた。ナノペーパーのセンサデバイス応用に関する課題解決に取り組んだ本研究成果は、環境調和型センサデバイス分野の発展に寄与する知見を与えた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (春日 貴章)			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	教授	能木 雅也
	副 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	宇山 浩
	副 査	教授	櫻井 英博
	副 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	藤内 謙光
	副 査	教授	林 高史
	副 査	教授	南方 聖司
	副 査	教授	佐伯 昭紀
	副 査	教授	中山 健一
	副 査	教授	古澤 孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、センサデバイス応用に向けたナノペーパー調製手法及び機能発現手法についてまとめたものであり、序論と本論三章、総括から構成されている。主な結果を要約すると以下の通りである。

第一章では、高濃度セルロースナノファイバー水分散液を出発原料とした透明ナノペーパー調製手法の開発に成功している。ナノペーパーは軽量、高強度、高耐熱、高透明かつ持続可能な高機能フィルムだが、これまでの調製手法では濃度0.5 wt%以下の希薄な分散液が出発原料として使用されており、原料の輸送・貯蔵コストが社会実装における課題となっていた。本研究では、出発原料となるセルロースナノファイバー水分散液の濃度が得られるナノペーパーに及ぼす影響を明らかにするとともに、希釈と超音波処理を組み合わせた前処理による曇り度改善手法を提案している。曇り度を中心に評価した結果、2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl(TEMPO)触媒酸化処理により調製したセルロースナノファイバーは2 wt%程度まで高濃度化しても得られるナノペーパーに及ぼす影響は軽微であること、過酢酸法により調製したセルロースナノファイバー水分散液は濃度上昇により不均一な凝集体を生じ、ナノペーパーの曇り度悪化の要因となり得ることを明らかにしている。加えて、分散液中の不均一凝集は希釈と軽微な超音波処理の組み合わせにより解消可能であり、悪影響なく透明ナノペーパーを調製可能であることなどを見出している。

第二章では、過酢酸処理ナノペーパーを主材料として用いた無線湿度センサデバイスの開発に成功している。ナノペーパーを基板材料として使用した電子回路素子に関する報告は多数存在する。しかし、センサ情報の収集・発信など特定の機能を兼ね備えたナノペーパーデバイスを実現するためには、基板多層化を含む複数の回路実装技術が求められていた。本研究では、過酢酸処理ナノペーパーをコンデンサ誘電層、感湿層、多層回路基板として応用するにあたって必要な各種特性の評価及び実装技術の開発を行っている。過酢酸処理ナノペーパーは、汎用プラスチック誘電層と比較しても十分な誘電特性を持ち、また、パルプを原料とした普通紙と比較して格段に薄膜化が可能であることから、優れたコンデンサ誘電層としての適性を持つことを明らかにしている。加えて、作製したナノペーパーコンデンサは環境中の相対湿度変化によって静電容量が変化する静電容量型湿度センサとしても機能することを見出している。また、セルロースナノファイバー水分散液の滴下・乾燥の繰り返しによる多層化手法も開発している。過酢酸処理ナノペーパーを基板、誘電層、絶縁層、感湿層として組み合わせることで実装した湿度センサデバイスは、環境中の湿度情報を無線で発信するだけでなく、土中で総体積の95%以上が分解するなど、特異な性質を備えていることが示されている。

第三章では、TEMPO酸化処理ナノペーパーによる新規水濡れ故障対策技術を提案している。センサデバイスをはじめとする電子デバイスにとって、水濡れは致命的な故障要因の一つであり対策が必須である。本研究では、水濡れ時のTEMPO酸化ナノペーパーの再分散特性、電気泳動特性、ハイドロゲル形成能を活用した短絡抑制機構を実現

している。TEMPO酸化ナノペーパーを形成するTEMPO酸化セルロースナノファイバーは水濡れ時に再分散するだけでなく、陽極へと泳動し堆積することを種々観察によって明らかにしている。陽極周囲に堆積したTEMPO酸化セルロースナノファイバーは陽極周囲でゲル化し、ハイドロゲル層を形成する。電子回路水濡れ時の短絡故障は陽極から溶出した金属イオンの移動、陰極からの樹状析出によって発生するが、陽極周囲のハイドロゲル層が銅イオンを効果的に封じ込めることで、超長期的に短絡故障を抑制可能であることが示されている。

以上のように、本論文はナノペーパー調製手法の改良からセンサデバイス実装まで広範な領域において、ナノペーパーのセンサデバイス応用における各種課題の解決に成功している。本研究は、環境と調和したセンサデバイス技術の発展に資するものであり、意義深いものであると判断される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。