

文部科学省 地域イノベーション・エコシステム形成プログラム

岩手から世界へ

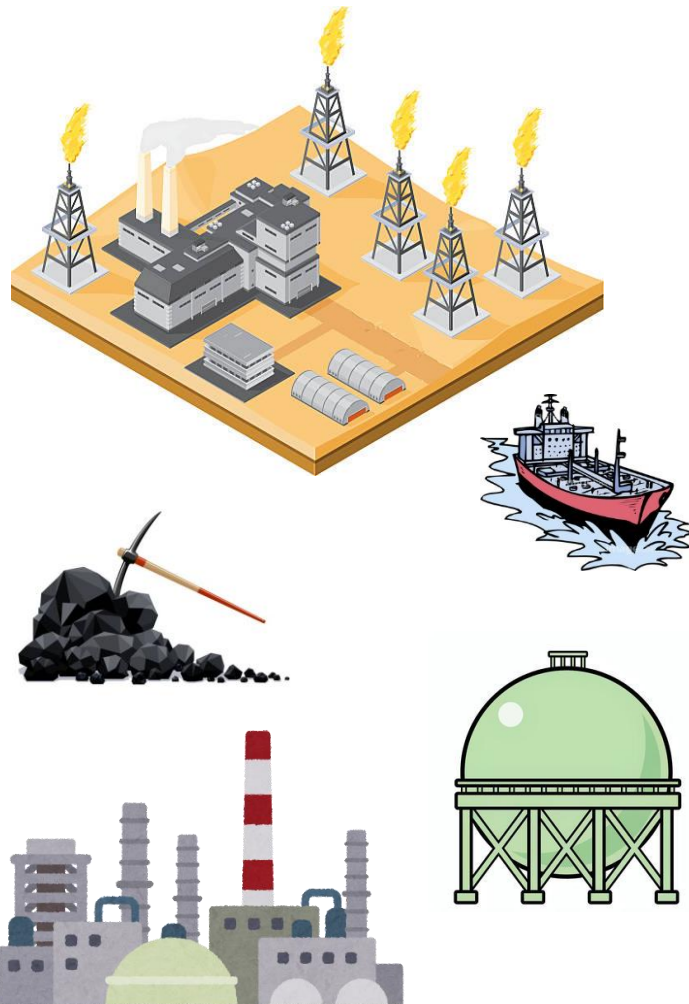
～次世代分子接合技術によるエレクトロニクス実装分野への応用展開～

次世代プロジェクト2：事業成果報告 「機能性バイオマテリアルの開発」 令和4、5年度実施

2024年3月15日
岩手大学理工学部
芝崎 祐二

1. 背景

世界を挙げたゼロエミッションへの取り組み



再生可能エネルギー

洋上風力を中心とした開発促進
蓄電池による導入支援

2050年までに
CO₂ゼロ
エミッション

2050年時点で専焼化
できない発電所から
排出されるCO₂はオフ
セット技術やCO₂フリー
LNG等を活用

ゼロエミッション火力

非効率石炭火力廃止
全台廃止済み

アンモニア混焼

2030年代前半

○ 混焼率 20%

混焼率
拡大

2040年代

○ 専焼化開始

水素混焼^{※1}

2030年代

○ 本格運用開始

混焼率
拡大

本ロードマップは、政策等の前提条件を踏まえて段階的に詳細化していきます。前提が大幅に変更される場合はロードマップの見直しを行います。

※1 CO₂フリーLNGの利用も考慮しております。

1. 背景

岩手県における林産物の全国における立ち位置

項 目	単位	岩手県(全国順位)					全国	全国1位の 都道府県
		H26	H27	H28	H29	H30		
素材生産量	千m ³	1,398(3)	1,524(3)	1,474(3)	1,489(3)	1,514(3)	21,640	3,335(北海道)
内針葉樹材	千m ³	1,096(4)	1,213(3)	1,171(3)	1,208(3)	1,238(3)	19,462	2,758(北海道)
内広葉樹材	千m ³	302(2)	311(2)	302(2)	281(2)	276(2)	2,178	577(北海道)
乾しいたけ生産量	トン	97(6)	83(6)	86(6)	89(6)	119(5)	2,635	1,038(大分県)
生しいたけ生産量	トン	5,155(3)	4,774(3)	4,827(3)	4,452(3)	4,195(3)	70,381	8,111(徳島県)
木炭生産量	トン	3,300(1)	3,399(1)	3,317(1)	3,014(1)	2,682(1)	8,742	2,682(岩手県)

資料：平成 30 年木材統計、平成 30 年特用林産基礎資料

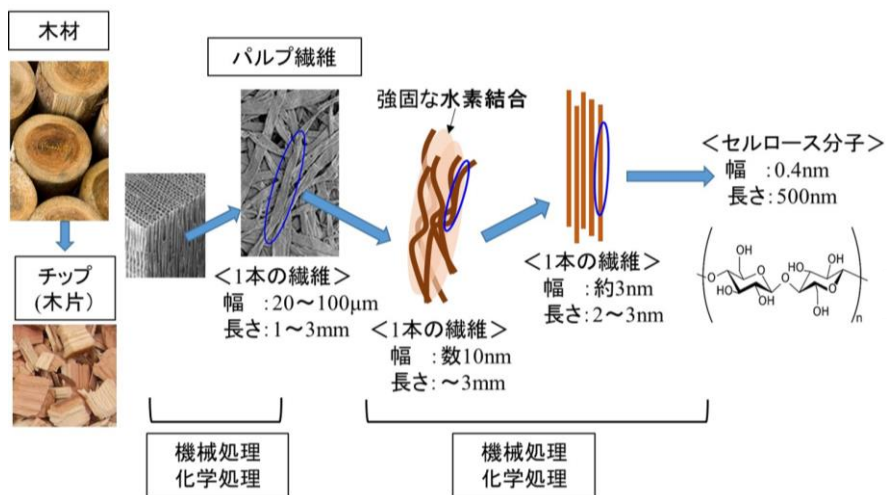
注：木炭は、黒炭、白炭の合計値

豊富な森林資源をゼロエミッションに向けて利活用する

1. 次世代プロジェクト2の目的(令和4、5年度)

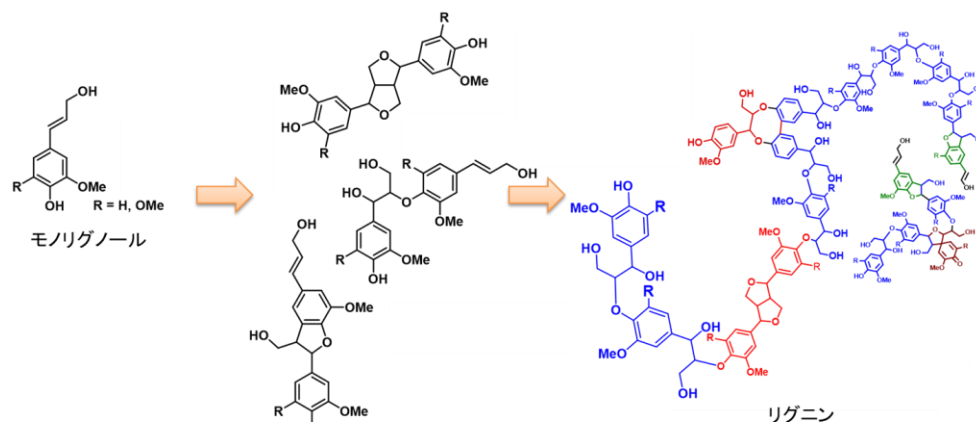
- ・岩手県は国産樹木のみによる製紙事業が行われている。
- ・岩手大学が有する高分子材料開発技術を基に、森林資源からのバイオマスプラスチックフィルム、成形品、機能性材料の開発を行う。
- ・短期的な目標として、樹木から得られる(1)セルロース、(2)リグニン、(3)バイオディーゼル燃料製造工程で排出されるグリセリン類の有効活用法を探索する。

(1) 木質バイオマスであるセルロースの有効活用

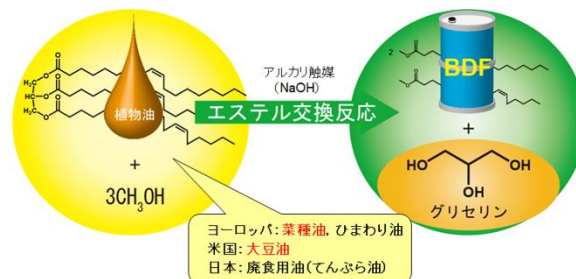


木材: セルロース、ヘミセルロース、リグニン

(2) 天然ポリフェノールからの熱硬化性樹脂の開発



(3) バイオディーゼル燃料製造工程からのグリセリン活用



1. 次世代プロジェクト2工程表

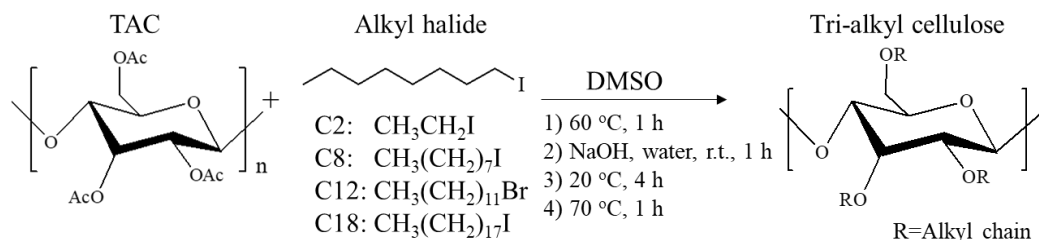
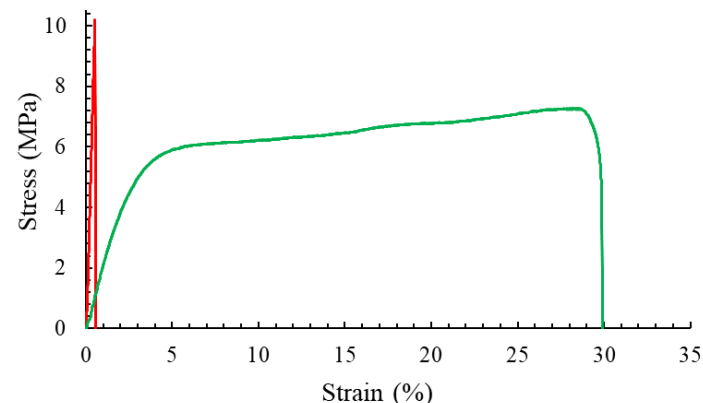
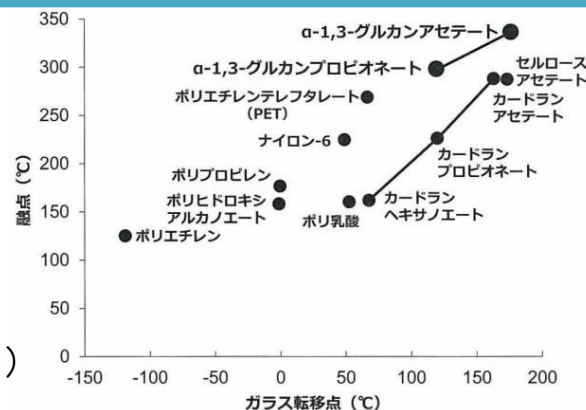
最終目標：セルロースならびにポリフェノール類から新規機能性材料群を開発する

主な実施項目	R4(2022)	R5(2023)	R6(2024)～
機能性バイオマテリアルの設計と合成	セルロース誘導体の合成法の確立		
	ポリフェノール誘導体の合成法の確立		
フィルム/試験片製造工程の確立	セルロース系フィルム/試験片		
	ポリフェノール系フィルム/試験片		
特性の評価	セルロース系フィルム/試験片		
	ポリフェノール系フィルム/試験片		
企業共同研究	パルプからの機能性材料の開発（三菱製紙、Nash）		
特許出願、市場調査	知財出願		

1. セルロースの有効活用

従来のセルロース系材料

- ・硝酸セルロース
(火薬、セルロイド)
- ・アセテート
(TAC; 印刷フィルム、偏光板)
- ・レーヨン、キュプラ
(繊維、セロハン)
- ・東大多糖由来プラスチック(右図)



光学特性

	Thickness (μm)	Mode ^{a)}	$n_F^{b)}$	$n_d^{b)}$	$n_c^{b)}$	$V_d^{c)}$	$n_{ave}^{d)}$
TAC	32	TE	1.4780	1.4727	1.4698	58.1	
		TM	1.4780	1.4727	1.4696	56.5	1.4727
		Δn	0.0000	0.0000	0.0002		
Tri(octyl) cellulose	54	TE	1.5417	1.5348	1.5304	47.5	
		TM	1.5407	1.5338	1.5306	52.8	1.5344
		Δn	0.0010	0.0010	-0.0002		

a) TE, in-plane refractive index; TM, out-of-plane refractive index. b) Refractive index by Prism coupler: F-line, 486 nm; d-line, 588 nm; C-line, 656 nm. c) Abbe's number: $v_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$. d) $n_{ave} = (n_{TE} + n_{TM} \times 2) / 3$: n_{TM} and n_{TE} were used at a wavelength of 588 nm.

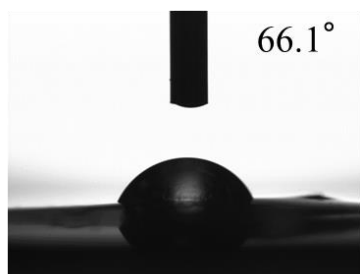
誘電特性

	TE ^{a)}			
	10 GHz		20 GHz	
	$D_k^{b)}$	$D_f^{c)}$	$D_k^{b)}$	$D_f^{c)}$
Triacetyl cellulose	2.91	0.03435	2.74	0.03589
Tri(octyl) cellulose	2.41	0.02097	2.41	0.01851

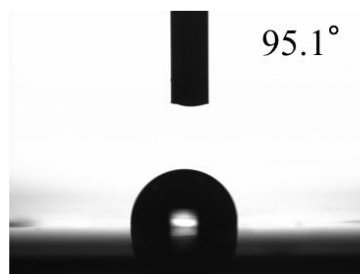
a) Measured by cavity resonator (TE : in-plane refractive index (10 GHz, 20GHz). b) D_k = dielectric constant, c) D_f = dissipation factor

Cellulose triacetate

Tri(octyl) cellulose



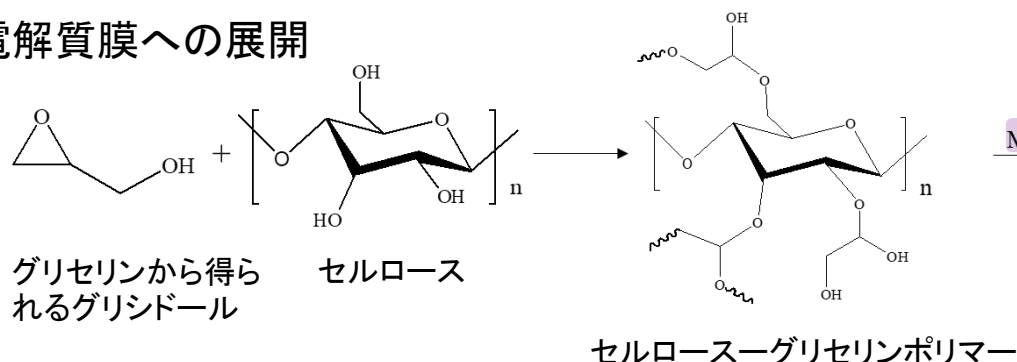
TAC



C8

1. セルロース・グリセリンの有効活用

電解質膜への展開



グリセリンから得られるグリシドール

セルロース

セルロース-グリセリンポリマー

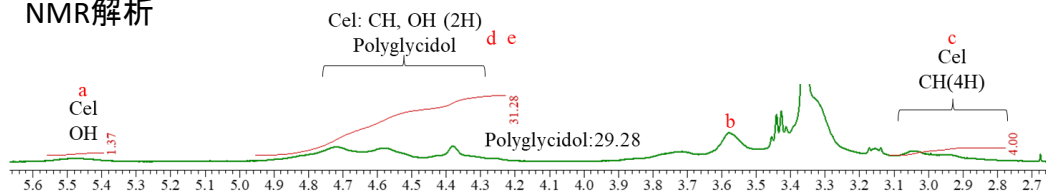


ポリマーの分子量

	M_n (kDa)	M_w/M_n	M_w (kDa)
Run 1 (1:10)	18.0	4.8	85.6
Run 2 (1:30)	22.3	5.0	111.1
Run 4 (1:90)	30.2	3.5	105.9

Determined by GPC(NMP with LiBr, PSt standards).

NMR解析



Run 1(仕込み比1:10の場合)

Cellulose : glycidol

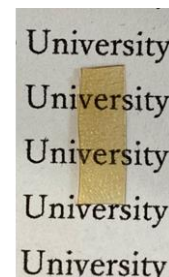
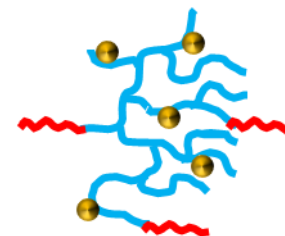
= 1 : 29.28

= 162 g : 29.28 g \times 74.08 g/mol

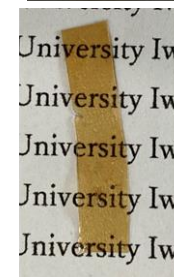
= 162 : 2169

= 6.9% : 93.1%

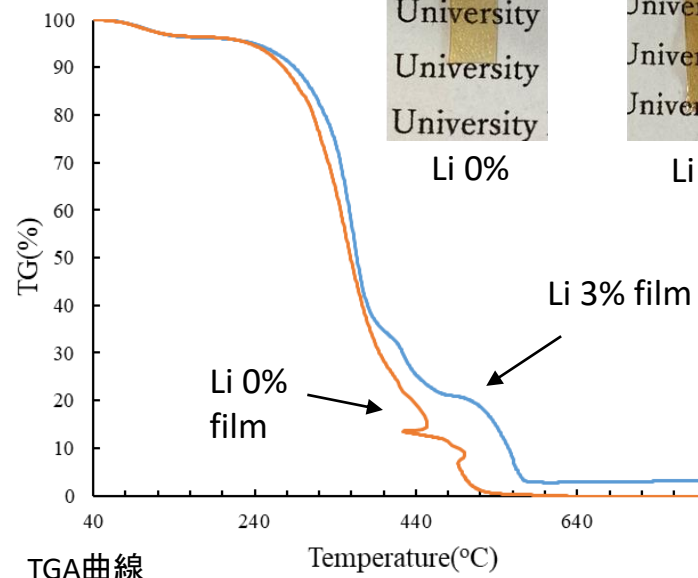
セルロース7%グリシドール93%
の組成を持つグラフト共重合体が生成
セルロースとグリシドールの比は仕込み比
で容易に制御可能



Li 0%



Li 3%



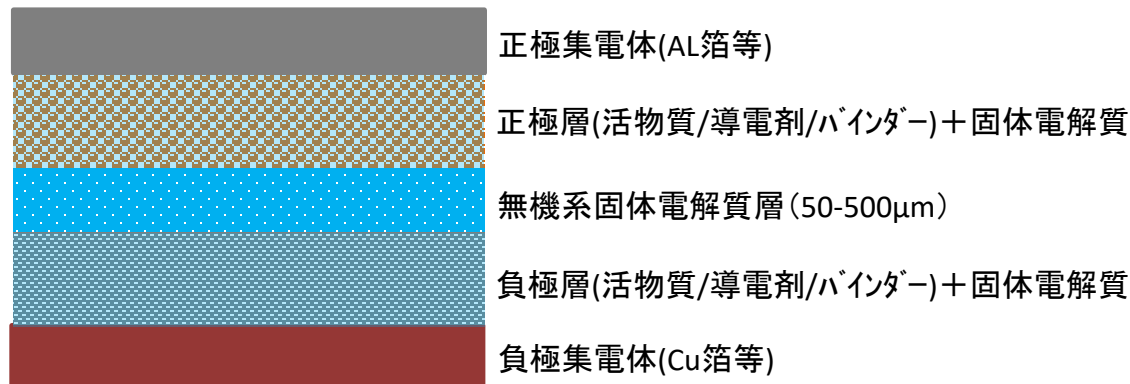
TGA曲線

Temperature(°C)

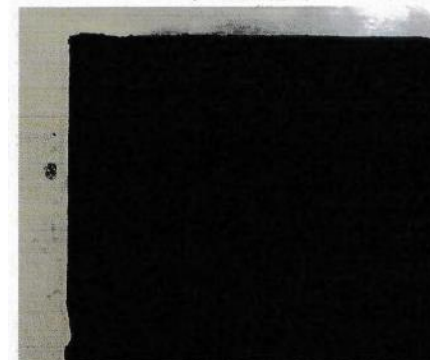
1. セルロース・グリセリンの有効活用

電解質膜への展開

全固体リチウムイオン電池

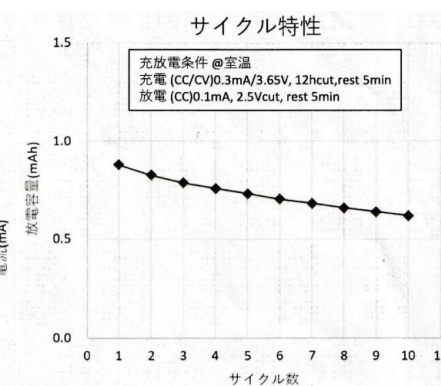
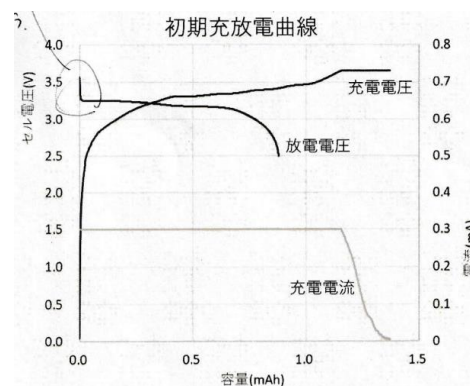


正極塗膜



LFP、導電材、開発電解質スラリー調製、Al箔への塗工、乾燥、プレス処理、打ち抜き

バインダー(タック性)、溶解性、導電性



No.11試作品において、電池を組み上げ、充放電に成功した。電圧挙動に異常なし。サイクル特性試験を行い、容量の急激な低下は認められず、良好な特性を示した。

NMP、ブトキシエタノールに可溶
イオン伝導性 5×10^{-5} S/cm

SUS箔への大面積塗布可能、
膜安定性、タック性

1. セルロースの有効活用

特許

発明の名称	高分子化合物、高分子電解質用ポリマー、リチウムイオンおよび高分子化合物の製造方法
出願人	国立大学法人岩手大学
発明者	芝崎 祐二
出願日	2023/6/26
出願番号	JP2023/104549

発明の名称	リチウムイオン電池の製法及びリチウム電池の製造方法
出願人	Nash Energy (I) Pvt., NashEnergyJapan(合)
発明者	堀籠 正誉
出願日	2024/2/26
出願番号	PCT/JP2024/006800

従来型バッテリーと比較して、エネルギー密度、コスト、サイクルライフ、リサイクル性、安定性、レアアース未使用などの見地から大きな優位性を獲得できると期待

2. ポリフェノールの活用

従来のポリフェノール系材料

- ・健康食品（消化器系、神経系、免疫系）
- ・美容品（美白、アンチエイジング、育毛）
- ・抗菌・抗ウイルス
- ・プラスチック

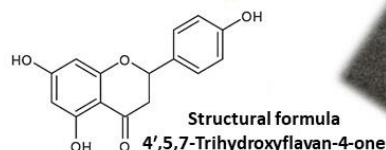


Compositions of epoxy resin with glass fibers and naringenin



Naringenin

Citrus origin
Natural stabilizer
Antimicrobial agent



Naringenin is a flavorless, colorless flavonoid.
It is the predominant flavanone in grapefruit.



- Polyphenol does not affect the functional properties of epoxy resin composites

- Antimicrobial properties of samples

- Naringenin protect composites against solar aging

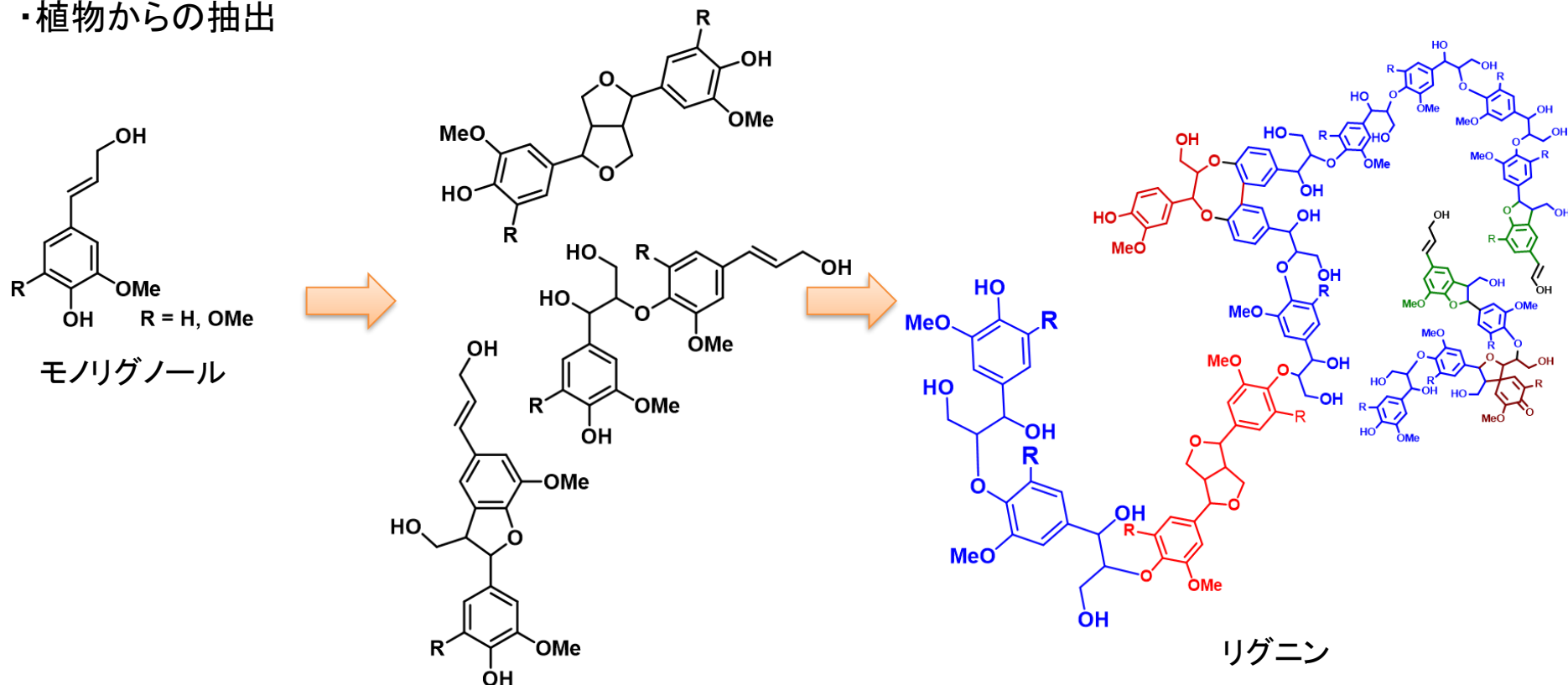
Molecules 2024, 29(2), 512; <https://doi.org/10.3390/molecules29020512>

天然ポリフェノールは実用化可能な材料か？

2. ポリフェノールの活用

従来のポリフェノール系材料

- ・リグニンの分解によるポリフェノールの生成
- ・植物からの抽出



- ・リグニンの構造は樹木により異なり、単一のポリフェノール化合物を効率よく合成することができない
- ・生成するプラスチックは石油由来、セルロース由来のプラスチックに優位性がない

2. ポリフェノールの活用

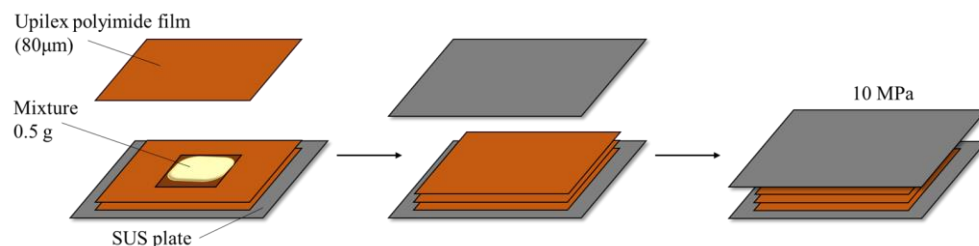
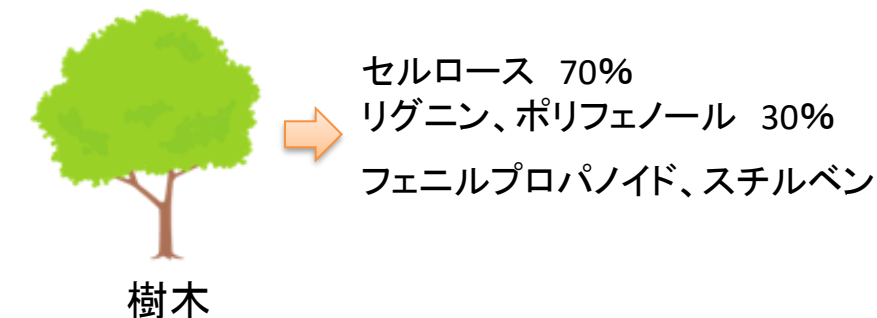


Figure 2. Hot press molding.

熱硬化オイゲノールチラン
(クローブ)

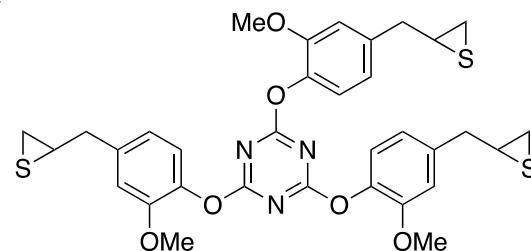


Figure 3. Film appearance.

Table 1. Film properties of TEU-EP and TEU-ES

run	Curing agent	Diamine (wt%)	Cure conditions	Thickness (μm)	λ_{cutoff} (nm)
TEU-EP	33'DDS	22 [*]	140 °C 1h, 180 °C 5h	55	353
1	33'DDS	22	140 °C 1h, 180 °C 5h	87	357
2	33'DDS	1	140 °C 1h, 180 °C 5h	88	368
3	33'DDS	1	100 °C 3h, 140 °C 3h	66	309
4	33'DDS	22	100 °C 3h, 140 °C 3h	89	364
5	44'DDA	22	100 °C 3h, 140 °C 3h	89	394

^{*}The diamine was added to be 4:3 (: curing agent) for the functional group

Table 2. Refractive indices of TEU-EP and TEU-ES

	Thickness (μm)	Mode ^{a)}	$n_F^b)$	$n_d^b)$	$n_c^b)$	$v_d^c)$	$n_{\text{ave}}^d)$	$\epsilon^e)$
TEU-EP	55	TE	1.6452	1.6272	1.6198	24.7		
		TM	1.6439	1.6258	1.6182	24.35	1.6263	2.64
		Δn	0.0013	0.0014	0.0016			
Run 4	89	TE	1.6728	1.6487	1.6415	20.73		
		TM	1.6725	1.6481	1.6401	20.00	1.6483	2.72
		Δn	0.0003	0.0006	0.0014			
Run 5	89	TE	1.6930	1.6683	1.6611	20.95		
		TM	1.6922	1.6662	1.6594	20.31	1.6669	2.78
		Δn	0.0008	0.0021	0.0017			

a) TE, in-plane refractive index; TM, out-of-plane refractive index. b) Refractive index by Prism coupler: F-line, 486 nm; d-line, 588 nm; C-line, 656 nm. c) Abbe's number: $v_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$. d) $n_{\text{ave}} = (n_{\text{TE}} + n_{\text{TM}} \times 2) / 3$; n_{TE} and n_{TM} were used at a wavelength of 588 nm. e) Dielectric constant calculated from the equation: $\epsilon = n_{\text{ave}}^2$.

熱硬化性バイオマテリアルベースの有機ガラス
課題: 着色、韌性

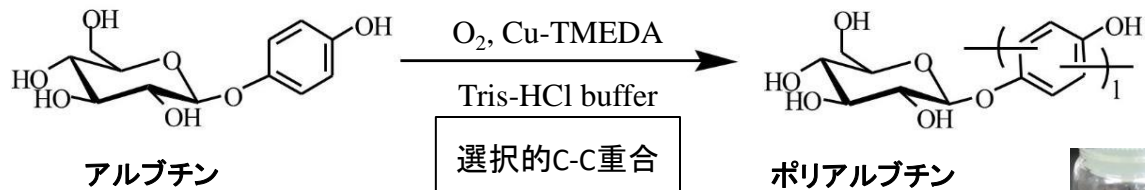
2. ポリフェノールの活用

アルブチン: クマコケモモの葉に7%以上含まれる生薬(尿路消毒・利尿剤として尿道炎, 膀胱炎, 腎盂腎炎)



© 東京生薬協会

美白効果があることから、化粧水として利用(工業生産)



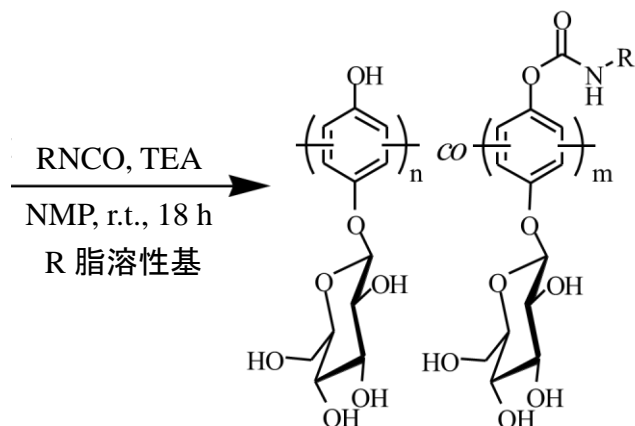
- 天然配糖体フェノール化合物
- 美白作用があり化粧品として工業化

ポリアルブチン
分子量 > 10 kDa

- 低毒性
- 抗酸化性
- 抗菌性
- 水溶性

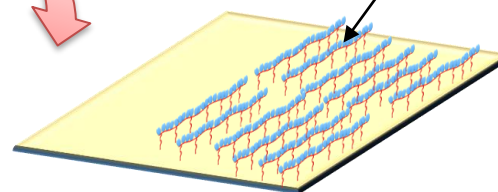


部分脂質化ポリアルブチン



- 水溶性ポリマー
- 穏やかな抗菌性、抗酸化性
- 生体適合性

ポリプロピレンフィルム



ate University
ate University
ate University
ate University
ate University

1.0 × 10⁻² wt% PP
Absorption 88%

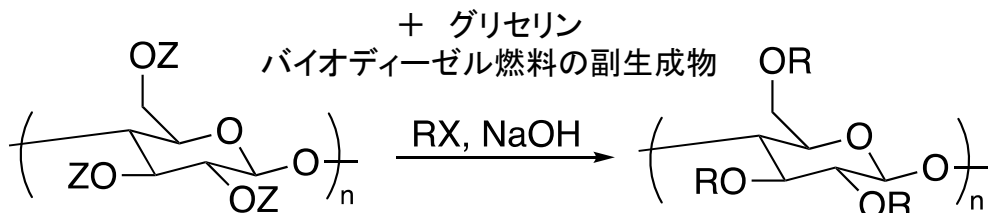
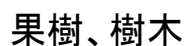
- + ポリエチレンイミンとの共重合化(ヒドロゲル)
- + Agイオンの導入、ナノ粒子化
- + 抗菌活性の強化
- + 抗ウィルス活性の付与

2. ポリフェノールの活用

特許

発明の名称	ポリフェノール配糖体の銀ナノ粒子複合材料、およびその製造法
出願人	国立大学法人岩手大学
発明者	芝崎 祐二
出願日	2022/1/20
出願番号	JP2022/007422

安価に大量生産可能な多機能性塗布剤として食品、衛生用途に利用されることを期待



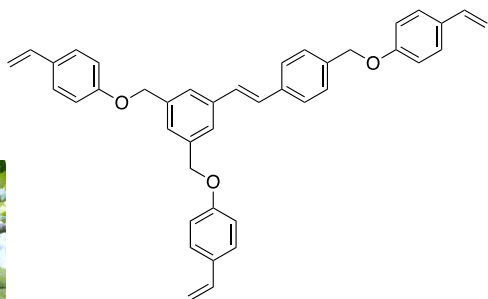
Z = H, Ac, Me

セルロース

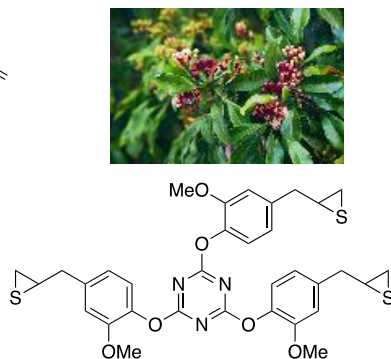
ポリフェノール、スチルベン

誘導化による機能化

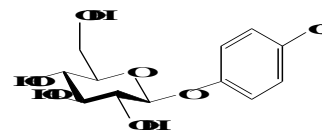
- ・バイオフィルム
- ・バイオ電解質
- ・バイオ接着剤



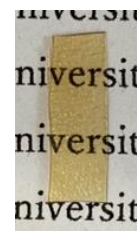
熱硬化レスベラトロール
(ぶどう、アーモンド)



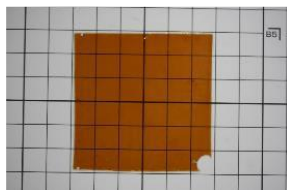
熱硬化オイゲノールチラン
(クローブ)



アルブチン
(洋梨、ウバウルシ)



Li: 3 wt%



3. 次世代プロジェクト2の成果(令和4、5年度)

学術論文(成果論文12編、基礎論文11編)

No	掲載誌名 名称(原文)	巻 号	開始頁	終了頁	ページ数	IF値	発行年	著者氏名(共著者含)(原文)
1	Colloids Surf. A	663				12 5.518	20230209	Yamaguchi, Junto; Sugita, Shogo; Otsuki, Yuto; Tsukamoto, Tadashi; Shibasaki, Yuji; Fujimori, Atsuhiko
2	Colloids Surf. A	656				12 5.518	20230105	Yamaguchi, Junto; Sugita, Shogo; Otsuki, Yuto; Tsukamoto, Tadashi; Shibasaki, Yuji; Fujimori, Atsuhiko
3	J. Inform. Disp.	244	263	271		9 4.237	20230410	Lee, Ye-Seul; Raji, Akeem; Noh, Eun-Kyung; Yoon, Ji-Hyeon; Sung, Baeksang; Gasonoo, Akpeko; Lee, Jonghee; Kim, Min-Hoi; Choi, Yoonseuk; Shibasaki, Yuji; Lee, Jae-Hyun
4	J. Photo Polym. Sci. Technol.	36 5	395	401		7 0.8	20230600	Yuji Shibasaki, Tomoya Shirata, and Yoshiyuki Oishi
5	J. Photo Polym. Sci. Technol.	36 5	385	393		9 0.8	20230600	Yuji Shibasaki, Takanori Koizumi, and Yoshiyuki Oishi
6	J. Photo Polym. Sci. Technol.	35 5				6 0.8	20221216	Yuji Shibasaki, Yutaro Kobayashi, Yumi Fujiwara, Tadashi Tsukamoto, Yoshiyuki Oishi
7	J. Photo Polym. Sci. Technol.	35 5				7 0.8	20221216	Yuji Shibasaki, Haruki Sasaki, Ryota Shibata, Tadashi Tsukamoto, Yoshiyuki Oishi
8	Colloids Surf. A	653				10 5.518	20220826	Yamaguchi, Junto; Otsuki, Yuto; Tsukamoto, Tadashi; Shibasaki, Yuji; Fujimori, Atsuhiko
9	Polym. Bull.	79 11	10277	10294		18 2.843	20220105	Fukushi, Keito; Otsuki, Yuto; Yamaguchi, Junto; Shibasaki, Yuji; Fujimori, Atsuhiko
10	Polymer	259				11 4.432	20220921	Otsuki, Yuto; Yamaguchi, Junto; Tsukamoto, Tadashi; Shibasaki, Yuji; Fujimori, Atsuhiko
11	React. Funct. Polym.	172				8 4.966	20220208	Komaki, Yoshiki; Tsukamoto, Tadashi; Oishi, Yoshiyuki; Shibasaki, Yuji
12	React. Funct. Polym.	176				8 4.966	20220513	Shibasaki, Yuji; Kudo, Ryoji; Tsukamoto, Tadashi; Oishi, Yoshiyuki

1	ACS Applied Bio Materials	4 3	2465	2474		10 2.57	20210315	Han, S., Lee, J., Jung, E.b, Park, S., Sagawa, A., Shibasaki, Y., Lee, D., Kim, B.-S.
2	Europ. Polym. J.	146				8 3.862	20210119	Kudo, R., Tsukamoto, T., Nakajo, S., Fujimori, A., Oishi, Y., Shibasaki, Y.
3	Europ. Polym. J.	162				11 3.862	20211120	Shibata, Ryota; Ishihara, Tsutomu; Tsukamoto, Tadashi; Oishi, Yoshiyuki; Fujimori, Atsuhiko; Shibasaki, Yuji
4	Materials	14 5				7 3.06	20210404	Noh, E.-K., Boamong, A., Konno, Y. Shibasaki, Y., J.-H., Choi, Y., Kim, M.-H.
5	Polymer	230				10 4.43	20210509	Konno, Yu; Osug, Ryota; Kondo, Junko N.; Ye, Rongbin; Tsukamoto, Tadashi; Oishi, Yoshiyuki; Shibasaki, Yuji
6	J. Photo Polym. Sci. Technol.	33 3	301	306		6 0.8	20200601	Yuji Shibasaki, Rina Sasahara, Yui Hoshino, Tadashi Tsukamoto, Eiichi Suzuki, Yoshiyuki Oishi
7	Mater. Today Commun.	24	101043			11 3.66	20200900	Yuji Shibasaki, Rina Sasahara, Yui Hoshino, Tadashi Tsukamoto, Eiichi Suzuki, Yoshiyuki Oishi
8	Chemistry Select	5 43	13418	13428		11 1.81	20201120	Fukushi, K., Yamaguchi, J., Shibasaki, Y., Fujimori, A.
9	Langmuir	36 14	3770	3781		12 3.68	20200414	Fukushi, K., Maruyama, H., Shibasaki, Y., Fujimori, A.
10	RSC Advances	10	1361	1370		10 3.049	20200100	H. Sasaki, T. Kotaki, A. Fujimori, T. Tsukamoto, E. Suzuki, Y. Oishi and Y. Shibasaki
11	Colloids Surf. A	575	27	41		15 3.131	20200820	Yuto Nakagawa, Kaede Watahiki, Rei Okano, Eiichi Satou, Yuji Shibasaki, Atsuhiko Fujimori

著書

- (1) 芝崎祐三,「ポリフェノールの機能と多角的応用」(シーエムシー出版)(2022), 261-271, 第5章, アルブチンの酸化重合と銀の複合化ならびに機能性(共著)
- (2) 芝崎祐三,「グリーンテクノロジー」(日本工業出版)(2023), 33(3), 62-66, ポリアルブチン-銀ナノ粒子複合体の開発(単著)

次世代プロジェクトとして新たな地域エコシステムが機能するように
継続して研究開発を進めます。

ご清聴ありがとうございました。