

2025年度

「Mie(ミー)共鳴ナノ粒子導入による透明木材の高機能化」
補助事業報告書

神戸大学大学院工学研究科 藤井稔

目次

研究概要	3
1. 研究の背景	3
2. 本研究の目的	4
3. Mie 共鳴シリコンナノ粒子コロイド溶液	4
① Mie 共鳴シリコンナノ粒子の散乱発色(構造発色):	4
② Mie 共鳴シリコンナノ粒子の大量合成:	5
③ Mie 共鳴シリコンナノ粒子構造色インク:	6
4. 研究実施内容と研究結果	7
① 透明木材の作製と改質:	7
② シリコンナノ粒子の表面電位制御:	8
③ Mie 共鳴構造発色シリコンナノ粒子を注入した透明木材の作製:	9
5. まとめと今後の展望	12

研究概要

「木材」は、配向したセルロースナノファイバーからなる骨格とマイクロスケールやナノスケールの細孔から構成される天然構造材料である。太古の昔から利用されてきたが、基本的に茶色であり意匠の自由度が限られるため、利用範囲が限定されている。その問題を解決するために、脱リグニン化もしくは漂白処理の後に樹脂を注入し透明化した「透明木材」の開発が行われている。さらに、「透明木材」のナノスケール細孔にナノ粒子を注入することにより新たな機能・特性を付加する研究が活発に行われている。本研究では、申請者のグループが独自に開発した可視光領域に鮮やかに発色する Mie 共鳴シリコンナノ粒子を透明木材の細孔に注入する技術を開発し、それにより内部から構造着色した木材を実現する。Mie 共鳴による発色は構造発色であるため、着色した木材は屋外の強い紫外線下でも永久に退色しない。また、構造発色の色はシリコンナノ粒子のサイズにより可視光のほぼ全領域にわたって制御可能である。シリコンナノ粒子は細胞壁のナノスケール細孔に注入されているため、木材を切断・切削しても色は保たれる。これは、木材を着色アクリル樹脂と同様の形態で利用できる可能性を示唆している。さらに、シリコンナノ粒子は木材の発火温度である 450°C 程度では不燃であるため、難燃化も期待できる。本研究は、天然材料である木材と高環境親和性材料であるシリコンナノ粒子を組み合わせることで新機能材料を実現するという、持続可能社会実現に貢献する重要な取り組みである。

1. 研究の背景

「木材」は、配向したセルロースナノファイバーからなる骨格とマイクロスケールやナノスケールの細孔から構成される天然構造材料であり、比強度が高いため太古の昔から構造材料として利用されている。一方、木材は、基本的に茶色であり意匠の自由度が限られるため、利用範囲が限定されている。その問題を解決するために、脱リグニン化もしくは漂白処理の後に樹脂を注入し透明化した「透明木材」の開発が行われている。透明木材は通常の木材よりも高い機械強度を示すこともあり、2015 年頃にスウェーデン王立工科大学のグループが透明木材の開発を発表して以降、その特性向上と応用開拓に向けて世界中で活発に研究が行われている。最近では、細胞壁のナノスケール細孔を利用して「透明木材」にナノ粒子を注入することにより新たな特性を付加する研究が活発に行われている。例えば、図1に示すように、透明木材に直径 30 ナノメートル程度のシリカナノ粒子を注入すると透明木材が難燃化されることが報告されている[Adv. Sustainable Syst. 2022, 2100354]。また、透明木材に局在表面プラズモン共鳴を有する金もしくは銀のナノ粒子を導入することにより、透明木材の構造着色が報告されている[Chem. Mater. 2021, 33, 3736]。しかしながら、互いにもつれ合ったセルロースナノファイバーの階層構造からなる木材の骨格は非常に複雑であり、ナノ粒子を制御して注入する技術は確立されていない。さらに、金もしくは銀のナノ粒子を透明木材に注入する先行研究では、実現できる色は赤色もしくは黄色に限定され、色相の調整範囲は非常に狭い。また、現実問題と

して、高価な貴金属ナノ粒子による構造着色は経済的に成り立たない可能性が高い。

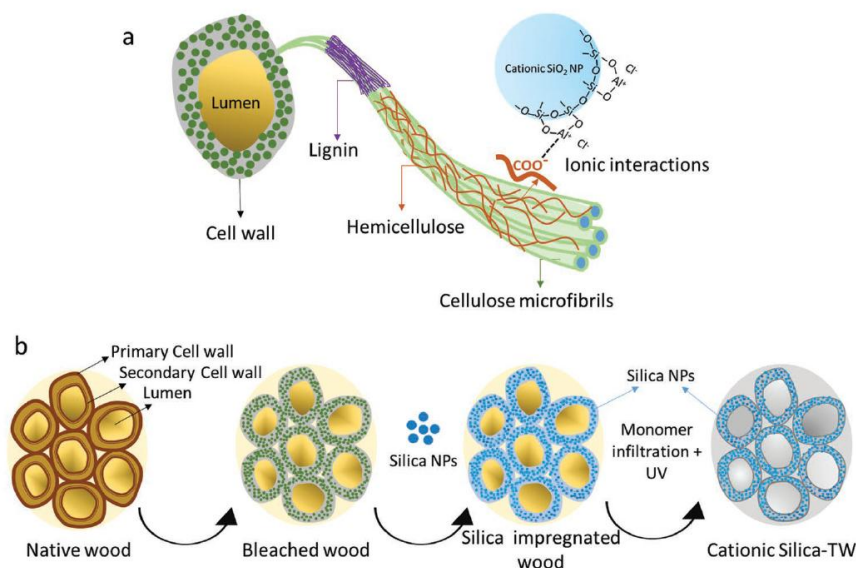


図 1 (先行研究)シリカ粒子を注入した透明木材の作製プロセス. スウェーデン王立工科大学のグループの論文より転載[Adv. Sustainable Syst. 2022, 2100354].

2. 本研究の目的

本研究では、申請者らが独自に開発した Mie 共鳴により鮮やかに発色するシリコン結晶のナノ粒子(シリコンナノ粒子)を透明木材に注入する技術を開発する。またそれにより、内部から任意の色に構造着色した木材を開発する。Mie 共鳴による発色は構造発色であるため、着色した木材の色は屋外の強い紫外線下でも永久に退色しない。また、開発した木材は細胞壁のナノスケール細孔にシリコンナノ粒子が注入されているため、切断・切削等の加工を行っても色は保たれる。これは、開発する Mie 共鳴着色木材を着色アクリル樹脂と同様の形態で利用できる可能を示唆している。さらに、シリコンナノ粒子は木材の発火温度である 450 °C 程度では不燃であるため、シリコンナノ粒子注入による難燃化も期待できるシリコンナノ粒子の Mie 共鳴発色は、サイズにより共鳴波長の制御が可能であり、可視光のほぼ全領域にわたって色相の制御が可能である。さらに、シリコンは資源として無限に存在する高生体親和性材料であることから、先行研究である金もしくは銀ナノ粒子を注入した着色木材に比べてコスト面で有利であり環境親和性・生体親和性も高い。

3. Mie 共鳴シリコンナノ粒子コロイド溶液

① Mie 共鳴シリコンナノ粒子の散乱発色(構造発色):

Mie 共鳴は、誘電体ナノ粒子中に光が閉じ込められることにより生じる共鳴現象であり、ナノ粒子材料の屈折率が高いほど先鋭な(高 Q 値の)共鳴が現れる。シリコン結晶は、可視光領域で 4 程度の非常に大きい屈折率を持つ事から、そのナノ粒子は先鋭な Mie 共鳴を示す。Mie 共鳴の共鳴波長はナノ粒子のサイズに強く依存し、シリコンナノ粒子の直径が 100–200 ナノメートルの場合に、低次の Mie 共鳴に起因する強い散乱発色が可視光領域に現れる。図 2 に単一シリコンナノ粒子の暗視野顕微鏡像を示す。白色光照射下で鮮やかに散乱発色している。ナノ粒子のサイズを 100 ナノメートルから 200 ナノメートルまで変化させると、散乱光の色が変化していることがわかる。シリコンナノ粒子の光散乱断面積は非常に大きく、非常に小さい粒子密度で鮮やかな発色を示す。そのため、シリコンナノ粒子を用いると世界最軽量の色材を実現することができる[ACS Appl. Nano Mater. 2024, 7, 2605].

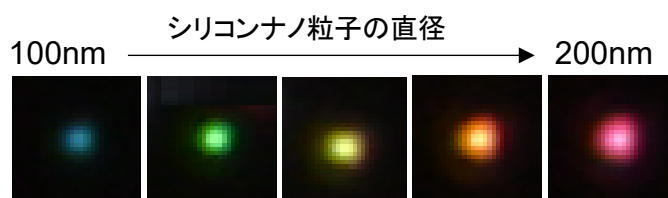


図 2 単一シリコンナノ粒子の散乱発色. ナノ粒子のサイズを約 100 ナノメートルから 200 ナノメートルまで変化させている.

② Mie 共鳴シリコンナノ粒子の大量合成:

シリコンナノ粒子の Mie 共鳴発色は、物理現象としては 10 年程前から知られていた。一方、それを基材の構造着色に用いる試みはごく最近までほとんどなされていなかった。その原因は、サイズと形状が揃ったシリコンナノ粒子を大量に合成し、さらにそれを凝集なしに溶媒に分散させる技術が存在しなかったことにある。申請者らのグループは、独自の方法で、サイズと形状が揃ったシリコンナノ粒子を分散した構造色インクの作製に成功した[Adv. Optical Mater. 2020, 8, 200003]. 図 3 に、申請者らが開発したシリコンナノ粒子作製プロセスを示す。市販の一酸化ケイ素(SiO)パウダーを 1500 °C 程度の高温で熱処理することにより SiO を結晶シリコンとシリカ(SiO₂)に相分離させ、その後フッ酸により SiO₂を除去することによりシリコンナノ粒子を作製する。図 3 右側の走査型電子顕微鏡(SEM)像からわかるように、シリコンナノ結晶はほぼ完全に球形である。この方法により、シリコンナノ粒子を大量に合成することが可能となった。一方、SEM 像からわかるように、シリコンナノ粒子のサイズは大きくばらついており、このままでは色材として使うことはできない。

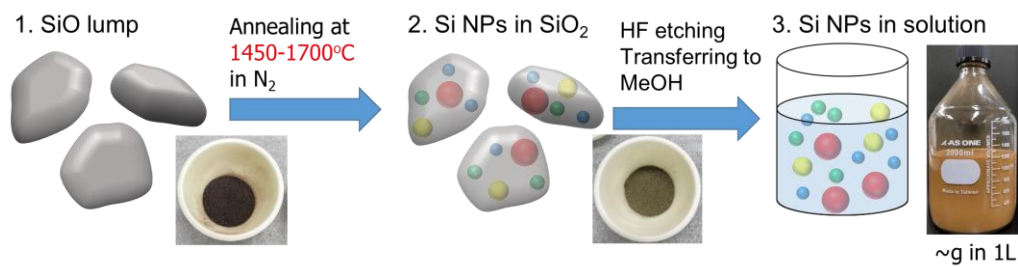
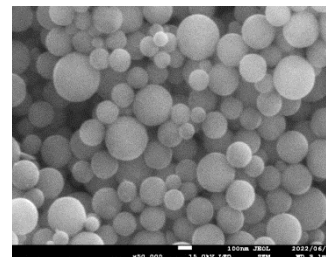


図 3 申請者らのグループが開発した球状結晶シリコンナノ粒子のコロイド溶液の作製プロセスの概要と作製したナノ粒子の SEM 像.



③ Mie 共鳴シリコンナノ粒子構造色インク:

申請者らのグループは Mie 共鳴シリコンナノ粒子をサイズ分別するプロセスを開発した. 図 4(a)にその概要を示す. このプロセスは, 生命科学分野で用いられる密度勾配遠心法を無機ナノ粒子に適用したものである. 深さ方向に密度勾配を持つスクロース溶液の上部にシリコンナノ粒子溶液を入れ遠心分離を行うと, サイズごとに沈降深さが異なる. 異なる深さの溶液を順次回収することによりサイズ分離を行うことができる. 図 3(b)は, この方法で作製したサイズ選別シリコンナノ粒子のメタノール溶液の写真である. サイズ選別されたことにより, 溶液が Mie 共鳴により鮮やかに発色している. 希釈溶液の写真の右側にサイズ選別後の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す. ナノ粒子のサイズがほぼ均一であることがわかる. 本研究では, このサイズ選別シリコンナノ粒子溶液を透明木材に注入することにより, 構造着色した透明木材を実現する. 尚, この溶液を用いて平坦基板上にシリコンナノ粒子単層膜を形成すると図 4(c)に示すように鮮やかな構造発色が得られる. このことから, シリコンナノ粒子構造色インクを透明木材に注入すると, 同様の鮮やかな構造発色の実現が期待できる.

サイズ分離シリコンナノ粒子の透明木材への注入に関する実験を実施するためには mg オーダーのシリコンナノ粒子が必要である. 密度勾配遠心法によるサイズ分離は非常に時間のかかるプロセスであり, このプロセスがサイズ分離シリコンナノ粒子生成の最大のボトルネックになっている. このボトルネックを解消することも本プロジェクトの重要なテーマの一つである.

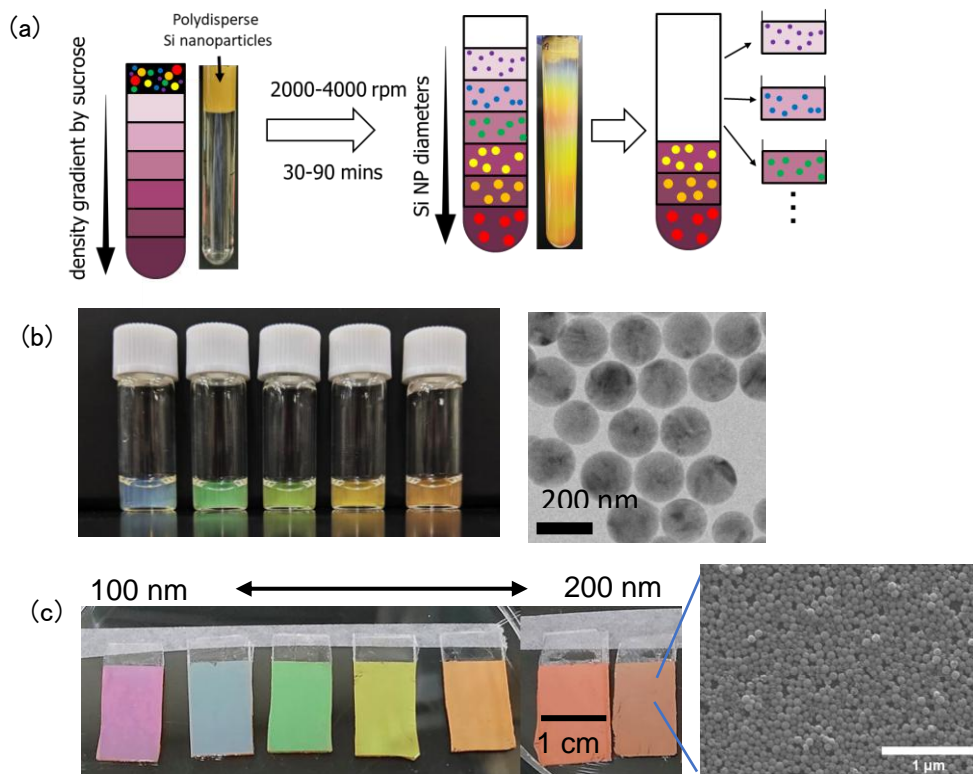


図 4 (a) シリコンナノ粒子のサイズ分離プロセスの概要. (b) サイズ分離したシリコンナノ粒子の溶液の写真とシリコンナノ粒子の TEM 像. (c) サイズ分離したシリコンナノ粒子の溶液から作製したシリコンナノ粒子単層膜の写真と SEM 像.

4. 研究実施内容と研究結果

① 透明木材の作製と改質:

透明木材の開発は、共同研究先であるスウェーデン王立工科大学(KTH)のグループ(Prof. Ilja Sytjugov)と共同で、研究代表者の博士課程学生がKTHに訪問して行った。本プロジェクトでは、亜塩素酸ナトリウムによる脱リグニン化により透明木材を作製した。図5左に脱リグニン前の白樺材と脱リグニンプロセスの写真を示す。また、右側に脱リグニン化処理を行った後の木片の写真を示す。プロセス条件の最適化を行い、ダメージを最小限に抑えつつ完全に脱色する条件を見出した。また、ポリマーの注入等の透明化に必要な後プロセスの最適化も行った結果、透明木材を安定して作製できるようになった。

研究の当初は透明木材の作製はKTHで行ったため、北欧原産の白樺材を原料として用いた。一方、木材の細孔の構造は種類によって大きく異なることが知られており、そのため白樺材に対して最適化した脱リグニン化のプロセス、ナノ粒子注入プロセス、透明化プロセスは日本固有種には適用できない可能性がある。そこで、日本固有種(赤松、エゾ松、栂)に対しても脱リグニン化の条件を検討し、それぞれについて最適な条件を見出した。

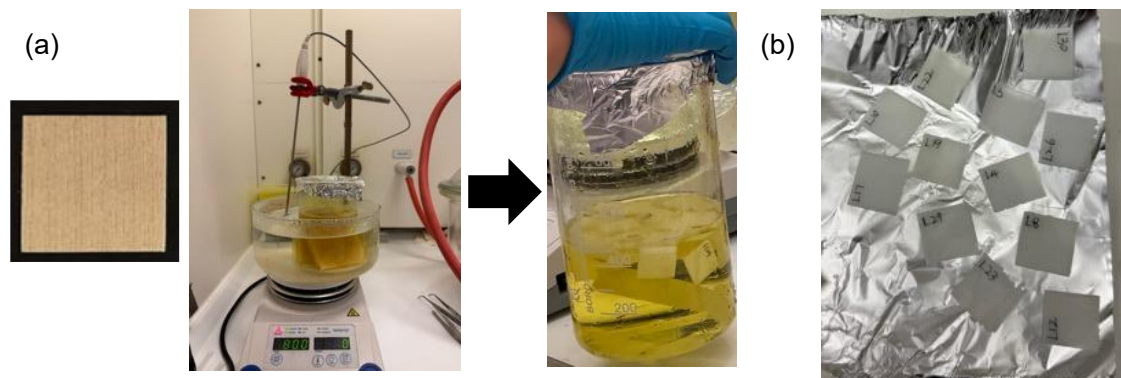


図 5 (a) 脱リグニン前の白樺材と脱リグニン化プロセス. (b) 脱リグニン化プロセス後の白樺材.

② シリコンナノ粒子の表面電位制御:

4-③で述べたサイズ分離シリコンナノ粒子の大量生成に関しては、ゾーナルローターの導入等プロセスの継続的な改善を行うことにより、プロジェクト開始当初に比べて生成量を大幅に向上することができた。そのため、8月ごろには透明木材へのシリコンナノ粒子注入実験を行準備が整った。

スウェーデン王立工科大学のグループの研究より、ナノ粒子を透明木材の細胞壁に注入するためには、ナノ粒子の表面電位を適切に制御する必要があることがわかっている[Adv. Sustainable Syst. 2022, 2100354]. 特に、木材の骨格を形成するマイクロフィブリル化セルロースの表面のヒドロキシ基により表面電位が負であるため、静電的な相互作用によりシリコンナノ粒子を細孔内に注入するためにはナノ粒子の表面電位を正にする必要がある。ところが、シリコンナノ粒子の表面には薄い自然酸化膜(SiO_2)が形成されており、表面電荷が負になっている。そのため、表面が正に帯電したシリコンナノ結晶のコロイド溶液の開発が本研究の重要な課題になる。

本研究助成申請段階において、サイズ分離を行っていないシリコンナノ粒子の溶液(図 3 右)に対して、シリコンナノ粒子表面を Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)で修飾するプロセスに関する予備検討を開始した。図 6(a)にその概要を示す。シリコンナノ粒子のメタノール溶液を水に置換した後 CTAB を添加し長時間攪拌するだけの非常に簡単なプロセスである。図 6(b)に、CTAB で修飾したシリコンナノ粒子と修飾前のシリコンナノ粒子のゼータ電位を示す。修飾前のシリコンナノ粒子のゼータ電位は負であるが、CTAB 修飾後のゼータ電位は +57 mV となっており、このプロセスにより表面電位を制御できる可能性が高い。

以上の予備実験の上で、本プロジェクト採択後にプロセス条件の最適化を行った。また、密度勾配遠心法でサイズ分布したシリコンナノ粒子の表面修飾プロセスの開発を行った。シリコンナノ粒子の洗浄等に関していくつか検討課題があったが、最終的には正の表面電位を持つ

構造発色シリコンナノ粒子溶液作製することに成功した. 図6(c)にその一例を示す. 1 mg/ml という非常に高濃度であるにもかかわらず, 静電反発により凝集の無い緑色の溶液が得られている.

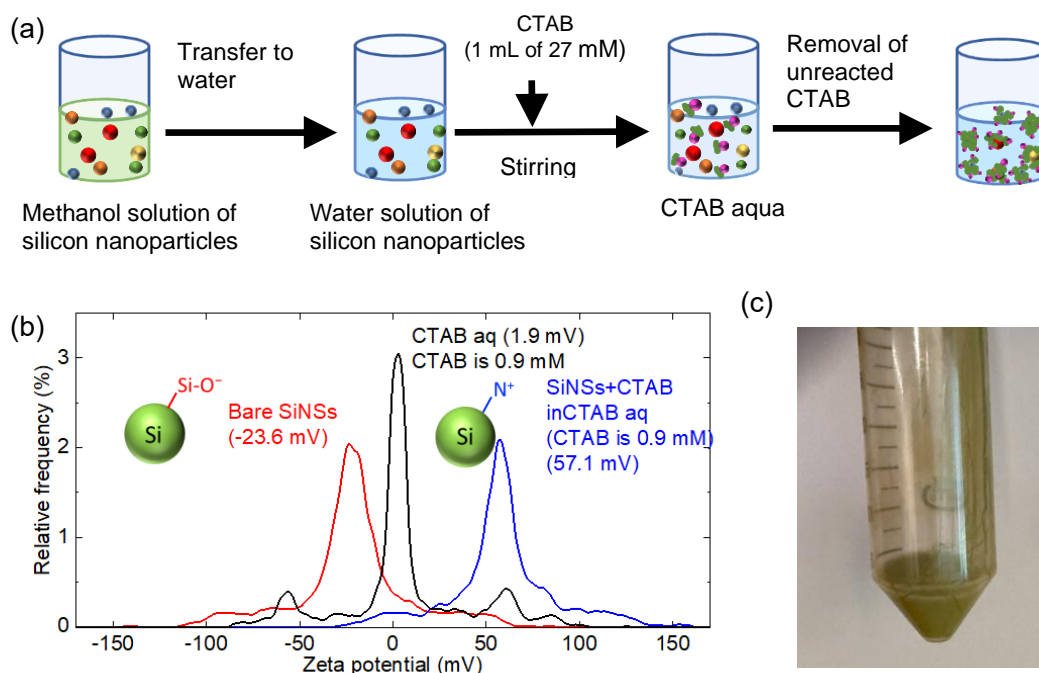


図 6 (a) CTAB によるシリコンナノ粒子の表面修飾プロセスの概要. (b) サイズ分離していないシリコンナノ粒子溶液に対して(a)のプロセスで CTAB を修飾. 修飾前後のゼータ電位. 修飾前(赤)のゼータ電位は負であるが, 修飾後(青)は+57 mV となっている. (c) サイズ分離したシリコンナノ粒子を CTAB 修飾した溶液の写真. 非常に濃い溶液(1 mg/ml)であるにもかかわらず, ナノ粒子は凝集していない.

③ Mie 共鳴構造発色シリコンナノ粒子を注入した透明木材の作製:

漂白した木材を, CTAB 修飾により正の表面電荷をもつシリコンナノ粒子の溶液に浸すことにより, シリコンナノ粒子を透明木材のナノスケール細孔に注入することを試みた. 実際には図 7 に示す 2 種類の方法を試みた. 第一の方法(図 7 上部)では, アセトン中において漂白した木材にシリコンナノ粒子を注入した後, MMA(メタクリル酸メチル)を浸透させ, 最後に加熱によりポリマー化することにより透明化することを試みた. 後に結果を示すが, ポリマー化熱処理により透明木材は作製できたが, アセトン中のシリコンナノ粒子の濃度が 0.01 mg/ml, 0.1 mg/ml いずれの場合も, シリコンナノ粒子の Mie 共鳴による着色は明確には観測されなかった. この原因は完全には明らかになっていないが, MMA を浸透させるプロセス中にシリコンナノ粒子が流出している可能性がある. 次に, MMA のメタノール溶液に CTAB 修飾したシリコンナノ粒

子を分散させたものを準備し、木材のスケルトンへのシリコンナノ粒子の注入と MMA の浸透を同時に行うプロセスを試みた(図7下部). この場合は、後で示すように、ポリマー化熱処理後に着色が確認された. また、シリコンナノ粒子濃度により色の濃さが異なることが確認された.

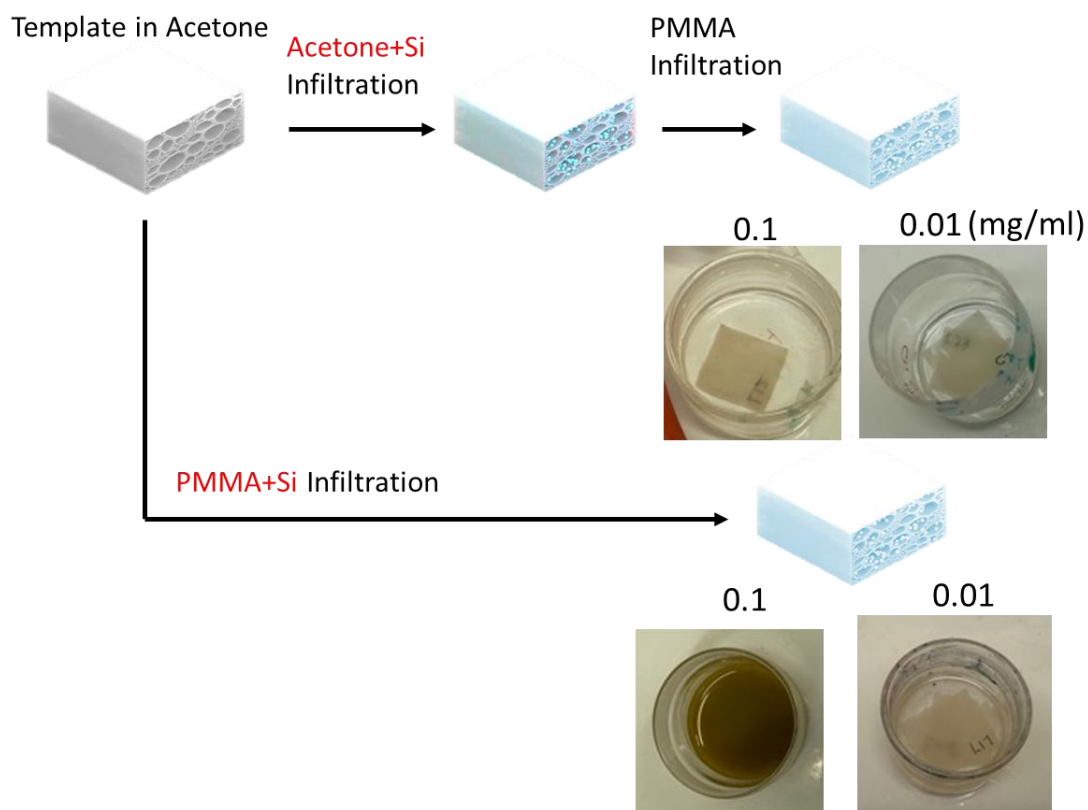


図7 漂白した木材にシリコンナノ粒子を注入するプロセス。(上) シリコンナノ粒子を分散したアセトン溶液に漂白した木材を浸しシリコンナノ粒子を注入した後、MMAに浸し、最後にポリマー化のための熱処理を行う。(b) 漂白した木材をシリコンナノ粒子を分散したMMAのメタノール溶液に浸し、その後にポリマー化の熱処理を行う。いずれの場合も、2種類のシリコンナノ粒子濃度(0.1 mg/mlと0.01 mg/ml)について実験を行った。

④ Mie 共鳴構造発色シリコンナノ粒子を注入した透明木材の評価

図8に作製した透明木材の写真を示す。上段が黒背景の場合の写真で、下段が黒、青、赤の文字を書いた白色用紙を背景にした写真である。一番左(TW)はシリコンナノ粒子を注入していない透明木材である。散乱により若干濁って見えるが、背景の文字を明確に識別できており、透明木材が実現されている。左から2番目と3番目(PMMA infiltration)は、図7の下段のプロセスで作製した透明木材であり、それぞれのシリコンナノ粒子の濃度は0.1 mg/mlと0.01 mg/mlである。いずれの場合も、着色されておりシリコンナノ粒子が透

明木材に注入されていることがわかる。また、着色の度合いはシリコンナノ粒子濃度で制御できている。特に、0.1 mg/ml の場合は黒背景において鮮やかな反射発色が見られており、Mie 共鳴シリコンナノ粒子が透明木材の着色に有望な材料であることを実証することに成功した。また、色が濃い0.1 mg/ml の場合でも、背景の文字が識別できており、シリコンナノ粒子を注入しても散乱は顕著には増加せず、透明性がある程度維持されていることがわかる。左から4番目と5番目 (Acetone infiltration) は、図7の上段のプロセスで作製した透明木材である。シリコンナノ粒子濃度が0.1mg/ml のものはわずかに着色が見られるが、0.01 mg/ml のものはTW とほとんど変わらず、着色が見られない。このことから、木材へのシリコンナノ粒子の注入はMMAの浸透と同時に行う必要があることがわかる。

以上により Mie 共鳴発色シリコンナノ粒子を内部に注入することにより透明木材を着色するという本プロジェクトの目的を達成した。一方、図8からいくつかの課題が残っていることがわかる。その一つは、シリコンナノ粒子により着色した透明木材の色である。本研究では、Mie 共鳴により緑色に発色するシリコンナノ粒子を用いて実験を行った (図6(c)参照)。しかしながら、作製した透明木材は黄色に近い黄緑色である。この原因として、シリコンナノ粒子による多重散乱やシリコンナノ粒子の凝集が考えられるが、明らかにはなっていない。断面のSEM観察等によりナノ粒子が木材内部でどのように配置しているのかを明らかにし、その情報とシミュレーションにより色の変化の起源を明らかにする必要がある。さらに、反射・透過スペクトル測定に加えて、積分球を用いた拡散反射・拡散透過スペクトルの評価を行い、シリコンナノ粒子サイズや注入量と色相やヘーズの関係を定量的に明らかにする必要がある。さらに、シリコンナノ粒子注入による機械的強度や難燃性の変化についても評価する必要がある。

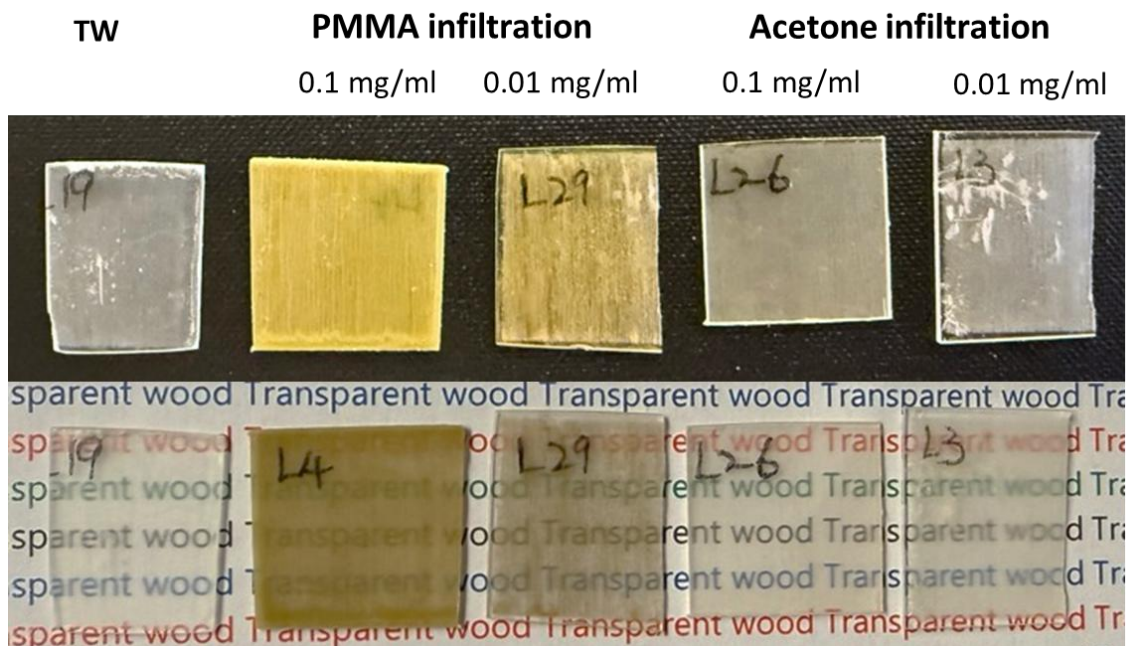


図 8 作製した透明木材の写真。(上)黒背景,(下)白紙に黒,青,赤の文字を書いたものが背景。(一番左の列(TW))シリコンナノ粒子を注入しない透明木材の写真。散乱による濁りはあるが,文字がはっきりと識別できており透明化されている。(左から 2 番目, 3 番目の列(PMMA infiltration))シリコンナノ粒子の注入により反射発色が見られる。また,透過率が低下しているものの,背景の文字が識別できる。(左から 4 番目, 5 番目の列(Acetone infiltration))シリコンナノ粒子濃度が 0.1mg/ml のものはわずかに着色が見られる。0.01 mg/ml のものは TW とほとんど変わらず,着色が見られない。

5. まとめと今後の展望

Mie 共鳴発色シリコンナノ粒子を内部に注入することにより透明木材を着色するというアイデアを実証することに成功した。これにより,本プロジェクトの目的はほぼ達成した。

着色した木材は屋外の強い紫外線下でも永久に退色しないと考えられる。また,構造発色の色はシリコンナノ粒子のサイズにより可視光のほぼ全領域にわたって制御可能であるため,様々な色の透明木材が実現可能である。シリコンナノ粒子は細胞壁のナノスケール細孔に注入されているため,木材を切断・切削しても色は保たれる。これは,木材を着色アクリル樹脂と同様の形態で利用できる可能を示唆している。さらに,シリコンナノ粒子は木材の発火温度である 450°C 程度では不燃であるため,難燃化も期待できる。今後は,本研究で開発した技術をさらに高度化するとともに,これらの予想される特徴を実証していく必要がある。