

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14081

研究課題名(和文)3D-3D多孔質複合材料の創製と応用

研究課題名(英文)Preparation and Application of 3D-3D Porous Composite Materials

研究代表者

宇山 浩(UYAMA, Hiroshi)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70203594

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文):本研究ではクチンの構造を柔軟な油脂成分を利用するネットワークポリマーで模倣することで人工クチンを創製し、更にセルロースシートとの階層的複合化を検討することで人工クチンの開発につなげた。人工クチンの合成にはダイマー酸、リシノール酸といった植物油脂成分を用い、セルロースシートには誘導化したバクテリアセルロース、アモルファスセルロースを使用した。これらを階層化することで人工クチンを創製した。

研究成果の概要(英文): Plant cuticle is an ideal bio-based packaging material with well-balanced performance. This study deals with new biomimic design of artificial cutin and cuticle. A network polymer consisting of soft segment derived from plant oils such as dimer acid and ricinoleic acid was synthesized as artificial cutin. Cellulose sheet from reactive bacterial cellulose and amorphous cellulose was used for lamination with artificial cutin to produce artificial cuticle.

研究分野：高分子複合材料

キーワード：クチクラ クチン バイオミミクリー ダイマー酸 バクテリアセルロース バイオベースポリマー

### 1. 研究開始当初の背景

繊維を補強材に用いる高分子複合材料は高性能材料として工業的に重要であり、繊維をバルク高分子に分散させることで性能を発現させている。近年、強度等に優れ再生可能資源から得られるセルロースナノファイバー (CNF) を補強材とする複合材料が活発に研究されている。一方、キセロゲルをはじめとする多孔質体は工業的に吸着・分離等の用途で用いられ、その作製法や応用研究が数多く報告されているが、複数の材料をナノ (サブミクロン以下) サイズで骨格で絡み合わせるような材料の開発は見当たらない。本研究では、報告者が開発した高分子モノリスの作製技術をバクテリアセルロース (BC) ハイドロゲルの溶媒置換技術と融合させることにより、ナノレベルの 3D-3D 多孔質複合材料の作製法を提案し、その用途開発を行う。

### 2. 研究の目的

重要な機能材料である多孔質体への新機能付与・機能向上のための手法開拓を目的として、異なるポリマーの骨格を多孔質構造として有する 3D-3D 複合材料の開発を目指す。機能化を意図して高比表面積を提供できるサブミクロンサイズ以下の骨格で複合材料を設計する。そのために申請者保有の二つの技術を融合させる。一つは BC ハイドロゲルの水媒体の有機溶媒への置換技術であり、もう一つはポリマー溶液からの連通孔を有する高分子モノリスの作製技術である。これらを融合することでセルロースナノファイバーがサブミクロンサイズの高分子モノリスの骨格に絡み合った構造を有する多孔質材料が創製される。本研究ではポリアクリロニトリル (PAN) モノリスをモデルとして、BC ハイドロゲルと PAN モノリスの精緻な複合化技術を構築し、その焼成・賦活化によって得られる炭素材料を電極材料へ応用することにより、3D-3D 多孔質複合材料に特有の機能を構造面から明らかにすることを目標とする。更にポリマー種の適用範囲を検討し、新発想に基づく材料開発のスケープを拡張する。この新しい材料設計は人類が直面する有毒な細菌・菌類による脅威を救う材料としての潜在性もあることから、材料科学の発展にも大きく寄与することが期待される。

### 3. 研究の方法

本研究では BC ゲル中での高分子溶液からのモノリス形成技術の開発と作製した多孔質複合材料の応用研究を行う。BC ハイドロゲルの水媒体の有機溶媒への変換技術を構築し、続いて PAN をモノリス基材ポリマーのモデルに選定して、BC ゲル中でのモノリス形成を検討する。BC の有無による違いを詳細に検討することで、3D-3D 多孔質 BC-PAN 複合材料の合成条件を確立する。また、BC ゲル中でポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアルコール (EVOH)、酢酸セルロース (CA)

等のモノリス形成を検討し、ポリマー種の拡張を行う。応用研究としては BC-PAN 複合材料の焼成・賦活化による炭素材料の EDLC 用電極としての機能を評価する。電気化学特性をサイクリックボルタンメトリー、定電流充放電試験、交流インピーダンス測定から評価し、多孔質炭素のモルフォロジーや細孔径分布との相関を調べ、複合材料の合成にフィードバックして性能の向上を図る。

### 4. 研究成果

炭素材料の前駆体となる PAN に着目し、BC ゲルと PAN モノリスのユニークな特徴を融合した階層構造を有する炭素材料 (BC-PAN AC) の作製とその電気二重層キャパシタ (EDLC) 用電極への応用を検討した。また、BC-PAN AC の構造が電極材としての特性に与える影響を検証した。SEM 像より、BC-PAN は BC のネットワーク構造と PAN の共連続多孔構造が絡み合った構造と、BC 由来の積層構造からなる階層的な三次元構造を有していることがわかった。BC-PAN 中において PAN は PAN 単独での相分離時よりも微細化しており、BC ゲルが PAN の相分離に影響を及ぼすことが示唆された。EDLC 特性を CV により評価したところ、BC-PAN AC は PAN-AC と比べて、高走査速度時においてもボルタモグラムの形状が理想形である長方形型を維持しており、面積も大きいことから高速応答性に優れていた。また、定電流充放電試験より放電曲線の傾きから両極比容量を算出したところ、BC-PAN AC は PAN-AC と比べて大電流時における容量維持率が高いことがわかり、CV と同様の結果が得られた。SEM 観察により、PAN-AC 電極は従来の活性炭電極と同様に大きさや形の異なる粒子から成り立っており、粒界がはっきりと観察された。これに対して BC-PAN AC 電極では、平板状の粒子がパズルのピースのように組み合わせられて整列し、粒界が埋まっている様子が観察され、粒界抵抗が低減したことが示唆された。

次にエチレンービニルアルコール共重合体 (EVOH)、酢酸セルロース (CA) などを用いた多孔質 BC 複合材料を合成し、得られた複合材料の作製条件による内部構造変化や異方性に着目した機械的特性について検討した。EVOH の共重合比はエチレン比が 27 mol%、相分離温度は 4 °C、ポリマー濃度は 150 mg/mL の条件で検討した。BC と EVOH の複合材料 (BC-EVOH) の作製には、相分離溶媒としてイソプロパノール (IPA) /水を用いた。BC と CA の複合材料については、相分離溶媒として DMSO/水を用い、さらに塩基性条件下で CA の加水分解を行うことで、BC とセルロース (CAOH) の複合材料 (BC-CAOH) を作製した。BC-EVOH において、IPA/水の溶媒組成および相分離温度により BC ゲル内部での相分離挙動が大きく異なることが見出された。IPA 65% の条件で作製し

た EVOH モノリスにおいて、粒が連続して連なった粒子型の骨格が観察された。一方、三次元ネットワーク構造を有する BC 存在下で相分離を行った BC-EVOH の内部構造において、粒子型の構造は見られず BC のファイバー径が均一に太くなっている様子が観察された。このことから、IPA 65% の条件において EVOH は BC ファイバーを覆うように析出したと考えられる。同様に IPA 比が 55-45% の範囲で作製した場合、EVOH が BC ファイバーを覆うように析出する結果が得られた。一方、IPA の組成比を作製可能範囲で最も低い IPA 35% とした条件において、IPA 比が高い条件と内部構造が大きく異なる様子が観測された。まず EVOH モノリスの構造が異なっており、粒子状ではなく壁型の構造となる様子が示された。また BC-EVOH においては、BC ファイバー径に複合化による変化は見られず BC ファイバーと異なる構造が観測されたことから、EVOH が BC と独立して析出したと思われる。これらの中間である IPA 40% の条件では、BC ファイバー径が太くなる様子に加え、BC ファイバーと異なる構造も見られる結果が得られた。溶媒組成により内部構造に大きな変化が見られた要因としては、EVOH と BC の間の水素結合などの相互作用変化やポリマー溶液の粘度の違いが挙げられる。IPA 比が高い条件において水素結合の寄与は比較的大きく、そのため EVOH と BC の相関が強まり BC ファイバーを覆うように析出したと考えられる。また EVOH 溶液は IPA 比が低くなるほど粘度が高まる様子が観測された。ポリマー溶液の粘度が高い条件で相分離を行うと、EVOH の移動が制限され、また素早く相分離が誘起されることから、IPA 比が低い条件において EVOH が BC ファイバーと独立して析出したと思われる。

EVOH モノリスにおいて相分離冷却温度により骨格径が変化することが報告されている。そこで BC-EVOH についても相分離冷却温度による内部構造への影響を検討した。4 °C での検討で EVOH が BC ファイバーを覆うように析出した IPA 65% の条件において、相分離温度を 20, -196 °C としてそれぞれ BC-EVOH の作製を行った。しかし IPA 65% の条件においては、相分離温度による内部構造の違いは見られず、すべて同様に EVOH が BC ファイバーを覆うように析出する様子が観測された。次に 4 °C で EVOH が BC と独立して析出した IPA 35% の条件において、20, 15, -196 °C でそれぞれ BC-EVOH の作製を行ったところ、EVOH モノリスはすべての温度条件で壁型となったが、その骨格径は低温になるに従って小さくなる様子が示された。一方、BC-EVOH については冷却温度による明確な内部構造変化が見られた。20 °C の条件においては、EVOH が BC ファイバーと独立して析出するのではなく、IPA 45% 以上で観測されたように BC ファイバーを覆うように析出する様子が見られた。次に冷却温度を下げて

BC-EVOH の作製を検討したところ、4-15 °C では BC ファイバーと独立して析出し、ファイバー内で凝集して析出する結果が得られた。さらに冷却温度を下げて -196 °C として検討したところ、EVOH が BC ファイバー間で独立した三次元網目状骨格を形成する様子が観測された。これらの結果から、BC 内の EVOH の相分離挙動は温度により大きく変化することがわかった。

CA を用いて複合材料を作製した場合には CA が BC ファイバーを覆うように相分離する様子が観察され、加水分解した BC-CAOH においても BC 特有の内部構造を維持した様子が確認された。BC 複合材料の異方性について、ハイドロゲルでの粘弾性試験により検討を行った。まず BC ハイドロゲル単体で測定したところ、BC の階層構造に対して垂直方向と平行方向で弾性率に差があり、水平方向の方が高い値を示す結果が得られた。続いて BC-EVOH および BC-CAOH についても測定したところ同様の異方性が観測され、平行方向の方が高い弾性率を示すことがわかった。この結果より BC 階層構造由来の異方性が複合後も保持されたと思われる。また複合化により弾性率が大きく向上することが明らかとなった。BC 複合材料の異方性について、ハイドロゲルでの圧縮試験により検討を行った。まず BC ハイドロゲル単体で測定したところ、BC の階層構造に対して垂直方向と平行方向で圧縮強度に差があり、垂直方向の方が高い値を示す結果が得られた。続いて BC-EVOH および BC-CAOH についても測定したところ同様の異方性が観測され、垂直方向の方が高い強度を示すことがわかった。この結果より圧縮試験においても BC 階層構造由来の異方性が複合後も保持されたと考えられる。また複合化により圧縮強度が大きく向上することが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

(1) T. Kanno, H. Uyama, Unique Transitions in Morphology and Characteristics of Porous Poly(lactic acid) Enantiomers, *Macromol. Chem. Phys.*, 1700547, 1-5, 2018

DOI: 10.1002/macp.201700547

(2) T. Kanno, H. Uyama, Unique Ivy-like Morphology Composed of Poly(lactic acid) and Bacterial Cellulose Cryogel, *ACS Omega*, 3, 631-635, 2018

DOI: 10.1021/acsomega.7b01968

(3) Q. Bai, Q. Xiong, C. Li, Y. Shen, H. Uyama, Hierarchical Porous Carbons from Poly(methyl methacrylate) / Bacterial Cellulose Composite Monolith for High-Performance Supercapacitor Electrodes, *ACS Sus. Chem. Eng.*, 5 9390-9401, 2017.

DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02488

(4) Q. Bai, Q. Xiong, C. Li, Y. Shen, H. Uyama, Hierarchical Porous Cellulose / Activated Carbon

Composite Monolith for Efficient Adsorption of Dyes, Cellulose, 24, 4275-4289, 2017

DOI: 10.1007/s10570-017-1410-y

(5) Y. Shu, J. Maruyama, S. Iwasaki, S. Maruyama, Y. Shen, H. Uyama, Nitrogen-doped Biomass/polymer Composite Porous Carbons for High Performance Supercapacitor, J. Power Sources, 364, 374-382, 2017.

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.059

(6) Y. Shu, J. Maruyama, S. Iwasaki, Y. Shen, H. Uyama, Activated Carbon Monolith Derived from Amygdalus Pedunculata Shell and Polyacrylonitrile for Supercapacitors, Bull Chem. Soc. Jpn., 90, 1333-1336, 2017

DOI: 10.1246/bcsj.20170211

(7) Y. Shu, J. Maruyama, S. Iwasaki, S. Maruyama, Y. Shen, H. Uyama, Fabrication of N-doped and Shape-controlled Porous Monolithic Carbons from Polyacrylonitrile for Supercapacitors, RSC Adv., 7, 43172-43180, 2017

DOI: 10.1039/c7ra07003a

[学会発表] (計10件)

(1) 宇山 浩, セルロースモノリスの開発と前処理カラムへの応用 (招待講演), 質量分析オープンイノベーション協働ユニットキックオフシンポジウム, 2018年3月10日, 大阪大学 (豊中市)

(2) H. Uyama, Functional Nanocomposites Based on Bacterial Cellulose (基調講演), The 2nd International Symposium on Green Technology for Value Chains (国際会議), 2017年10月23日, Balai Kartini Convention Center (ジャカルタ、インドネシア)

(3) H. Uyama, Functional Nanocomposites Based on Bacterial Cellulose (基調講演), IUPAC 13th International Conference on Novel Materials and Their Synthesis (国際会議), 2017年10月19日, Dingye New Century Hotel Nanjing (南京、中国)

(4) H. Uyama, Functional Nanocomposites Based on Bacterial Cellulose (招待講演), 25th Polychar 2017 (国際会議), 2017年10月12日, Putra World Trade Centre (クアラルンプール、マレーシア)

(5) H. Uyama, Functional Nanocomposites Based on Bacterial Cellulose (基調講演), 6th International Conference on Bio-based Polymers (国際会議), 2017年5月15日, Yuan Ze University (桃園、台湾)

(6) H. Uyama, Fabrication of Functional Porous Materials by Phase Separation (招待講演), Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (PACCON 2017) (国際会議), 2017年2月3日, Centra Government Complex Hotel & Convention Centre (バンコク、タイ)

(7) H. Uyama, Fabrication of Functional Porous Polymeric Nanomaterials by Phase Separation (招待講演), Science & Technology-2016 (国

際会議), 2016年10月28日, Holiday Inn Singapore Atrium (シンガポール、チェコ)

(8) 宇山 浩, バクテリアセルロースを基盤とする機能材料の開発 (招待講演), 16-2 エコマテリアル研究会, 2016年10月7日, 京都工芸繊維大学 (京都市)

(9) H. Uyama, Functional Nanocomposites Based on Bacterial Cellulose (招待講演), Advances in Sustainable Polymers Kyoto Institute of Technology (国際会議), 2016年8月4日, 京都工芸繊維大学 (京都市)

(10) H. Uyama, Fabrication of Mesoporous Polymer Monoliths by Phase Separation (招待講演), EMN Meeting on Mesoporous Materials (国際会議), 2016年6月15日, Grandior Prague Hotel (プラハ、チェコ)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇山 浩 (UYAMA, Hiroshi)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 70203594