

令和 3 年 5 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03114

研究課題名(和文) 新規な階層的な多孔構造を有する複合材料の創製と応用

研究課題名(英文) Preparation and Application of Composites with Novel Hierarchical Porous Structure

研究代表者

宇山 浩 (Uyama, Hiroshi)

大阪大学・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) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は新規な階層的な多孔構造を有する複合材料の創製・構造制御および機能化を目的とする。積層構造を有するバクテリアセルロース(BC)に着目し、BC存在下にポリマー溶液の粘弾性相分離を行うことで、マクロにはBCの積層構造(2D構造)、ミクロにはBC由来のセルロースナノファイバー(CNF)と相分離により得られる高分子多孔質体(モノリス)骨格からなる3D/3D構造を有する複合材料を開発した。ポリマーとしてポリアクリロニトリル(PAN)とエチレン-ビニルアルコール共重合体を用い、PANとの多孔質複合材料については焼成により炭素化し、電気化学的特性を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多孔質炭素材料は繊維、吸着材、触媒担体、水素やメタンなどの貯蔵、蓄電デバイス等の様々な分野で応用されている。本研究で開発した多孔質炭素材料は電気二重層キャパシタ(EDLC)の電極としての応用が期待される。自動車のアシスト電源、無停電電源装置、発電変動の激しい太陽光発電の平準化デバイスなど、電力補助システムとして幅広く利用されている。本研究の成果は、このようなエネルギーデバイスの発展につながる点で社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is preparation, control and functionalization of composites with novel hierarchical porous structure. Polyacrylonitrile (PAN) and ethylene-vinyl alcohol copolymer were used for preparation of porous materials. Activated carbon monolith has been fabricated by carbonization of bacterial cellulose (BC)-PAN composite monolith by physical activation. Unique morphologies are observed for the BC gel; the top view showed a uniform network of fibrous structure whereas the side view displayed a layered structure. Such interesting morphological feature is propagated to the composite monolith and is restored even in the activated carbon monolith. Cyclic voltammetric studies show that these activated carbons with large specific surface area and high microporosity are excellent electrode materials in electric double layer capacitors with capability of high-speed charging and discharging.

研究分野：高分子材料化学

キーワード：バクテリアセルロース モノリス ポリアクリロニトリル エチレン-ビニルアルコール共重合体 複合材料 相分離 電気二重層キャパシタ 炭素材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多孔材料としては、三次元ネットワークの骨格とその空隙(貫通孔)が一体となったモノリス(Monolith)が次世代型多孔材料として注目され、高機能材料へ応用されている。モノリスは本来、「一つの塊」を意味する単語であるが、分析化学分野で連通孔を有する多孔体カラムをモノリスと称したことがきっかけとなり、化学分野でモノリスという用語が広まった。網目状の連続構造をもつ一体型のモノリスでは骨格と流路となる孔のサイズを独立して制御可能であり、それらのサイズを均一に作製することができ、更に材料の部分である骨格も流路と同様に連続したネットワーク構造を形成しているため、高い強度を示すといった特徴が知られている。これまでにモノリス型無機材料(シリカモノリス)が開発され、高速液体クロマトグラフィー用の高性能カラムや固相抽出カラムとして実用化されている。有機高分子モノリスのカラム基材への応用も進んでいる。現在、報告されている有機高分子モノリスは、希釈剤存在下のビニル基を複数有する架橋剤モノマーの重合あるいは架橋剤モノマーとビニルモノマーの共重合により作られる。精密な多孔構造を有するモノリスの作製には、高度な高分子合成技術と相分離過程の速度を自由にコントロールできる技術の融合が必要である。そのため、これまでに開発されてきた高分子モノリスは内部構造が不均一な粒子凝集形態のものが多い。

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～サブミクロン以下の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。報告者らは粘弾性相分離に基づく高分子モノリスの新しい創製技術を開発した。既存法のように高分子合成(ゲル化)技術と相分離技術の精密制御を必要とせず、樹脂を溶媒に入れて温めて溶かし、それを冷ますといった極めて簡単な操作でモノリスが合成できる。疎水性～親水性の幅広い高分子に適用可能であり、空隙率は80～95%と既存の多孔質材料より高く、内部構造は相分離条件により制御できる。

2. 研究の目的

地球上のほとんどのセルロースは植物が産出しているが、酢酸菌(*Glconacetobacter xylinum*)がセルロースを産出することが知られており、バクテリアセルロース(BC)と呼ばれる。BCはナタデココとして知られており、東南アジアではココナッツウォーターを原料として安価に製造される。BCはハイドロゲルとして得られ、その重量の99%以上が水である。BCは植物由来のセルロースと異なり、ヘミセルロースやリグニンを含まない高純度の結晶性のナノファイバーである。BCゲルはバクテリアの体内から排出されたセルロースがフィブリル化し、50~100nm幅のリボン状BCナノファイバーが三次元ネットワーク構造を形成したものである。一般にBCは液体培地中での静置培養により合成され、BCゲルは培養液/空気界面から培養液内へ成長するため、BCゲルは面方向においては均一なナノサイズのネットワーク構造を有するが、厚み方向にはミクロンサイズの層状構造をもつという異方性を有していることが知られている。また、培養条件によってゲルの形状、強度を制御することが可能である。BCゲルのこのような特徴は他の高分子ゲルや植物セルロースには見られない。本研究では、報告者が開発した連通孔を有する高分子モノリスの作製技術とBCハイドロゲルの溶媒置換技術を融合させることにより、階層的な多孔構造を有する複合材料を開発し、その機能化を行う。

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、続いてポリアクリロニトリル(PAN)をモノリス基材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ゲル中でエチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)のモノリス形成を検討し、ポリマー種の拡張を行う。BC-PAN複合材料は炭素化し、その電気化学特性評価から2D-3D/3D構造の機能材料としての有用性を明らかにする。

4. 研究成果

BC-PAN 複合モノリスの作製と応用

PAN溶液で置換したBCゲルを冷却すると、ゲル内でPANの相分離が誘起され、半透明であったゲルが白色に変化しPANの析出が確認された。SEM観察より、BCゲルの面方向においてはBC-PANは良溶媒にDMSO、DMFを用いたいずれの場合でもBCのネットワーク構造とPAN多孔構造が絡み合った構造、「3D-3D構造」を有していた。さらに、同様の条件で作製したPANモノリスと比較すると、BC-PANの方がPANの骨格径が小さくより細かい構造であった。これはスピノーダル分解型の相分離におけるモノリス生成のバルクがゲルであり、PAN分子の運動

性が低下したためであると考えられる。PAN モノリスにおいては良溶媒に DMF を用いた場合の方が DMSO を用いた場合よりも PAN の骨格径が小さいということが報告されているが、BC-PAN においては良溶媒による PAN の微細構造の違いは観察されなかった。これは PAN の相分離に対する BC ゲルの与える寄与のほうが、良溶媒の違いが及ぼす影響よりも大きかったからではないかと思われる。

また、垂直方向においては BC ゲル同様の積層構造が観察された。BC の豊富に存在する層では層間と比べて PAN はより微細に構造を形成し密であることから、BC ナノファイバーの密度が PAN の相分離に影響していることが示唆された。BC-PAN の FT-IR スペクトルより、PAN のニトリル基に由来するピークに加え、BC のヒドロキシ基に由来するピークが観察された。これより、BC-PAN において BC 由来のセルロースナノファイバーは、複合化の際に PAN に被覆されることなく露出した状態で存在していると考えられる。よって、それぞれが単独の構造体として 3D-3D 構造を構築していることが分かった。以上の結果より BC-PAN は積層構造を有しており、拡大すると 3D-3D 構造であるといった階層的な三次元構造を有する構造体であることが分かった。BC-PAN の BET 比表面積はそれぞれの良溶媒の PAN モノリスに近い値となった。また、良溶媒に DMSO を用いた場合は比較的小さな直径 5 nm 付近の単分散なメソ孔が発達し、DMF の場合は直径 5~20 nm 広く分散した形でメソ孔が発達した。同様の挙動が PAN モノリスでも観察されていることから、メソ孔は主に PAN 骨格表面上に存在し、良溶媒による差は PAN の相分離に関係しているものと考えられる。

PAN モノリスにおいてポリマー濃度によって多孔体の微細構造が変化することがすでに報告されている。DMSO/水系での相分離ではポリマー濃度が 50 mg/mL 以下のときは十分なネットワーク形成が起こらず完全な成型体を得ることができない。一方、60~80 mg/mL のときにはスピノーダル分解型の相分離によりネットワーク型の多孔体を得られ、100 mg/mL 以上のときは核形成・成長型の相分離により閉孔型の多孔体を得られる。BC-PAN においても PAN 濃度を変化させることで PAN 多孔体部の微細構造が変化することが期待されるとともに、BC に対する PAN の重量比が増減することが予想される。そこで、DMSO/BC ゲル=85/15 vol%の系を用いて PAN 濃度 50~100 mg/mL での BC-PAN の作製を行った。50 mg/mL の条件で作製した BC-PAN は、他の条件と比べて非常に脆かった。この条件の時 BC ゲル内で PAN は球に近い形状となっており、十分にネットワークが形成できていないため脆かったと考えられる。一方、80~100 mg/mL では閉孔型のネットワーク構造に近い構造であることが分かった。このような PAN の挙動は、PAN 単独での相分離によく似た挙動であった。

BC-PAN に 200~230°C での不融化和 1000°C での炭化ならびに賦活を施すことで、色が白から茶色さらに黒色へと変化し、炭素化が進行したことが示唆された。また、BC-PAN と比べると BC-PAN 二酸化炭素賦活活性炭 (BC-PAN-ACc) は熱収縮により縮んでいた。元素分析より、賦活によって炭素の重量比が増し、炭素化が進行したことが確認された。また、4%程度窒素を含有していることから、窒素ドーブされた炭素材料であることが分かった。SEM 観察より、不融化和、賦活後も BC-PAN の 3D-3D 構造および積層構造はともに維持していた。凍結乾燥した BC ゲル単独で、同じ条件で二酸化炭素賦活を試みたところ、熱分解してしまい収率が 0%であった。これは、セルロース単体での炭化収率が低い点に加え、BC の三次元構造が賦活を促進し賦活収率が著しく低下したためと考えられる。一方、BC-PAN において BC ナノファイバーは系内に繊維構造を維持したまま残存している。これは BC-PAN において PAN の方が BC よりも重量比が大きいことから、賦活が PAN 骨格で優先して起こったためと推察される。よって、BC 単独では熱分解してしまった BC ファイバーが BC-PAN では残存し、かつ BC ファイバー上では賦活はあまり進行しておらず BC は炭化のみが進行した状態であると考えられる。

BC-PAN の BET 比表面積は不融化和により減少し、二酸化炭素賦活によって増大した。また、BC-PAN において PAN 骨格表面に直径 2 nm 以上のメソ孔が存在していたのに対し、BC-PAN-ACc においてはメソ孔領域の細孔は確認されず、直径 0.8~1.5 nm のマイクロ孔が多く存在することが分かった。これらの結果より、不融化和の際に PAN が局所的に融解し、PAN 骨格表面のメソ孔が消失、つづく二酸化炭素賦活の際に炭素層表面で Scheme 2-2 の反応によりマイクロ孔が生じ、炭素が消費されることによる重量の減少を伴って比表面積が拡大したと考えられる。BC-PAN-ACc と PAN-ACc とを比較すると収率、BET 比表面積は同程度であったが、直径 1.0 nm 以下の細孔が多く存在する PAN-ACc と比べて、BC-PAN-ACc においてはより大きな細孔 (直径 1.2 nm 付近) が多く存在していた。

電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor: EDLC) は電極と電解液、セパレータで構成された非常に簡単な構造をしており、電極間に電圧を印加すると電解液が分極、電極 - 電解液界面に電気二重層を形成することにより蓄電する。このように EDLC は化学反応を伴わずにイオンの物理的な吸脱着により電荷を蓄えるデバイスであるため、二次電池と比べて出力密度が高い、サイクル寿命が長い、高速充放電が可能という特長を持っており、すでにパソコンのバックアップ電源やガソリン車の減速エネルギー回生システムなどへの応用がなされている。

電極材料の比表面積は EDLC の容量に直結する重要な要素であり、現在、主に活性炭が使用されている。一般に活性炭はヤシ殻や石炭などの天然材料から製造され、比表面積が大きく、電気化学的に安定であるといった特徴に加え、製造コストが低いといった利点がある。しかし、これらを原料にした場合、ナノ・ミクロンレベルでの構造制御が困難であり、不均一な粒子どうしの接触抵抗が高くなるという問題が生じる。そこで実用的な電極にはアセチレンブラック (AB)

に代表される導電助剤が添加されている。AB を電極に添加することで粒子どうしが連結し導電性ネットワークが形成され、接触抵抗が低減する。一方、AB は嵩高く比容量が低いため、AB を添加することで EDLC 電極の体積当たりのエネルギー密度の低下を招いてしまう。EDLC の現状として二次電池と比べてエネルギー密度が小さいという欠点があるなか、導電助剤無しで機能する構造制御可能な炭素材料の開発は非常に重要である。そこで、炭化収率の高いポリマーである PAN を前駆体に用いて、構造制御可能な炭素材料の作製とその EDLC 電極材料への応用がなされてきた。特に PAN ビーズから調製される炭素ビーズについて、粒径 200 nm の粒子が密接に連結し電極内に充填されることで、AB 無添加でも高い導電性ネットワークが生じ接触抵抗が低減したと報告されている。一方、炭素モノリスは共連続多孔構造を有するが、電極作製時の粉碎によりその構造が一部破壊され、従来の活性炭粉末同様にサイズや形状が不均一となった。そのため、導電助剤無しでは接触抵抗が高くなるという課題がある。

BC ゲルと PAN モノリスの複合化により作製した階層的な三次元構造をもつ炭素材料 BC-PAN-ACc を EDLC 用電極材として評価し、炭素モノリスとヤシ殻活性炭との比較、導電助剤添加の有無を検討した。微粒子薄膜電極法での CV より、低レート（走査速度 5 mV/s）では BC-PAN-ACc は PAN-ACc と同様に長方形型の優れたキャパシタ特性を示した。さらに、500 mV/s という非常に高い走査速度時における BC-PAN-ACc のボルタモグラムは長方形型を維持しており、PAN-ACc よりも優れたキャパシタ特性を示した。以上より、BC-PAN-ACc は PAN-ACc と比べてレート特性に優れた EDLC 用電極材料である可能性が見出された。

BC-PAN-ACc が EDLC 用電極として機能することをより実用的な二極式のセルを用いて CV により評価した。導電助剤の有無にかかわらず、低走査速度時（1, 5 mV/s）のサイクリックボルタモグラムは長方形型のキャパシタ挙動を示した。さらに高走査速度時（50, 200 mV/s）において、AB 無添加電極のボルタモグラムが AB 添加電極と同程度のキャパシタ挙動を示したことから、BC-PAN-ACc は導電助剤無しでも EDLC 用電極として機能することが示唆された。一方、PAN-ACc および実用的な活性炭（YP50F）では、AB 無添加電極において高走査速度時のボルタモグラムがつぶれてしまい、導電助剤無しでは高速応答性が低下したことが分かった。また、すべての炭素材料において導電助剤を添加するとボルタモグラムの面積が減少し、比容量の低下が確認された。以上から、BC-PAN-ACc は PAN-ACc や YP50F と比べて、AB 無添加でも機能する EDLC 用電極材料として優位性があることが示唆された。

定電流充放電試験より、BC-PAN-ACc は導電助剤を添加せずとも、電流密度 1000 mA/g, 100 mA/g いずれにおいてもキャパシタ特有の直線的な充放電曲線が得られた。特に抵抗の影響が及ぶ電流密度 1000 mA/g において PAN-ACc と YP50F に関しては大きな IR 損失が観測されたのに対し、BC-PAN-ACc では大きな IR 損失は認められずより低抵抗な電極であることが示唆された。また、PAN-ACc と YP50F に導電助剤を添加することで電流密度 1000 mA/g おける IR 損失が減少した一方、BC-PAN-ACc では導電助剤添加の効果はほとんど見られなかった。IR 損失はセルの内部抵抗に起因しているため、IR 損失と電流値からセル抵抗を求めることができる。電流値を変化させて試験を行い、縦軸に IR 損失、横軸に加えた電流ごとに I-V プロットを作製しその傾きからセル抵抗を算出したところ、BC-PAN-ACc において導電助剤添加によるセル抵抗の減少はあまりなかったが、PAN-ACc と YP50F においては導電助剤を添加することでセル抵抗が大幅に減少した。以上から、BC-PAN-ACc は従来の電極材料と比べて低抵抗な電極材料であり、導電助剤の添加を必要としないことが示唆された。

電流密度を変化させて定電流充放電試験を行い各電流密度における比容量を算出したところ、導電助剤無しでは PAN-ACc と YP50F は電流密度に対する容量維持率が低かった一方、BC-PAN-ACc は比較的容量維持率が高かった。また、導電助剤を添加すると、PAN-ACc と YP50F においては 1000 mA/g 以上における比容量が添加前と比べて向上したが、200 mA/g 以下での比容量は添加前よりも低下した。これは、AB の添加により電極における電子伝導性が向上した反面、AB の比容量が小さいため電極全体としての比容量が減少したためだと考えられる。一方、BC-PAN-ACc では AB の添加によりすべての電流密度において比容量が減少した。BC-PAN-ACc は導電助剤無しでも電子伝導性に優れていたため、AB の添加によってさらに電子伝導性が向上することなく比容量の低下のみを招きこのような結果になったと考えられる。以上より、BC-PAN-ACc は導電助剤無しでも高速充放電が可能な電極材料であることが示唆された。

交流インピーダンス測定によって抵抗成分の解析を試みた。等価回路より、Nyquist plot の高周波域での原点から X 軸切片までの抵抗値は電解液、電極材料のバルク、集電部の抵抗 (R_s) に起因する。中周波数域に生じる半円の直径は粒界抵抗（接触抵抗）(R_{gb}) に起因し、低周波数域に生じる発散挙動までの抵抗値は拡散抵抗に起因する (Z_w)。これをもとに各炭素材料から作製した電極の比較を行ったところ、導電助剤を添加していない系においてグラフの半円部に大きな差異が見られ、活性炭電極や PAN-ACc と比べて BC-PAN-ACc 電極の粒界抵抗が小さいことが分かった。さらに、炭素材料ごとに導電助剤添加電極、無添加電極の Nyquist plot の比較を行った。すると、BC-PAN-ACc においては導電助剤の添加の有無によらずグラフの半円部がほぼ同じ大きさとなった一方、PAN-ACc と YP50F においては導電助剤を添加することで半円部が縮小しており、AB により粒界抵抗が低減したことが示唆された。これは AB を添加することで一次粒子の連結による導電性ネットワークが生じ、電極内の炭素粒子間での電子伝導性が向上したためだと考えられる。BC-PAN-ACc 電極においても AB を添加することで同様の電子伝導性の向上が期待されたが、無添加でも十分な導電性ネットワークを有していたため、さらなる粒界抵抗

の低減は起こらなかったものと推察される。

BC-EVOH 複合モノリスの作製

EVOH モノリスは水とイソプロパノール (IPA) の混合溶媒中、IPA 体積比が 35-65% の範囲で作製可能である。そこで、IPA 体積比を変化させて BC-EVOH の作製を行うことで、BC 内部での EVOH 相分離挙動を検討した。この検討において相分離溶媒組成以外の条件は全て同じ条件で行い、EVOH の共重合比はエチレン比が 27 mol%、相分離温度は 4℃、ポリマー濃度は 150 mg/mL の条件で検討した。また各条件において BC を含まない EVOH モノリスについても作製した。それぞれの条件で作製した BC-EVOH および EVOH モノリスについて SEM 観察を行ったところ、相分離溶媒組成比により BC-EVOH の内部構造が大きく異なることが示された。まず 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。

BC と EVOH の相互作用が複合材料の相分離挙動に大きな影響を及ぼすと考えられるため、EVOH の共重合比による作製条件検討を行った。EVOH を上記の実験で用いたエチレン比が 27 mol% の L104B からエチレン比が 44 mol% の L171B に変えて BC-EVOH を作製した。この検討においても相分離溶媒組成を変化させて内部構造の観察を行い、L171B のモノリス作製が可能な IPA 55-65% で検討を行った。溶媒組成以外の条件は全て同じ条件で行い、EVOH の共重合比はエチレン比が 44 mol%、相分離温度は 4℃、ポリマー濃度は 150 mg/mL の条件で検討した。また各条件において BC を含まない EVOH モノリスについても作製した。それぞれの条件で作製した BC-EVOH および EVOH モノリスについて SEM 観察を行ったところ、エチレン比が 44 mol% の条件でも溶媒組成比により BC-EVOH の内部構造が大きく変化することが示された。まず IPA 65% の条件において、粒状の EVOH が BC ファイバーを覆うように析出する様子が見られた。また IPA 60% の条件においても同様の内部構造が観察された。一方、IPA 55% の条件では異なる内部構造を示し、少量の粒状 EVOH が BC ファイバー上に析出し、また EVOH の凝集体が BC ファイバー中で独立して析出する様子も観察された。エチレン比が 44 mol% の EVOH の場合、27 mol% と比較して EVOH の持つ水酸基が少ないため、BC との水素結合が減少すると思われる。そのため 27 mol% に比べて高い IPA 比において、EVOH が独立した三次元構造を形成することが示された。これらの結果から、BC-EVOH の内部構造は BC と EVOH 間の水素結合が大きな影響を与えていると考えられる。

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。相分離冷却温度以外の条件は全て同じ条件で行い、EVOH の共重合比はエチレン比が 27 mol%、ポリマー濃度は 150 mg/mL の条件で検討した。また各条件において BC を含まない EVOH モノリスについても作製した。まず上記の 4℃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℃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℃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℃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。まず 20℃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た BC-EVOH の作製を検討したところ、4-15℃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た -196℃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 内での 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。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計24件（うち査読付論文 24件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Guowei Wang, Lusha Peng, Bin Yu, Shiguo Chen, Zaochuan Ge, Hiroshi Uyama	4. 巻 62
2. 論文標題 Hierarchically Porous Sponge for Oily Water Treatment: Facile Fabrication by Combination of Particulate Templates and Thermally Induced Phase Separation Method	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Ind. Eng. Chem.	6. 最初と最後の頁 192-196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jiec.2017.12.057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Chen Qian, Taka-Aki Asoh, Hiroshi Uyama	4. 巻 54
2. 論文標題 Sea Cucumber Mimicking Bacterial Cellulose Composite Hydrogel with Ionic Strength-Sensitive Mechanical Adaptivity	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 11320-11323
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CC05779F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Qiancheng Xiong, Qihong Bai, Cong Li, Yuanyuan He, Yehua Shen, Hiroshi Uyama	4. 巻 8
2. 論文標題 A Cellulose Acetate/Amygdalus Pedunculata Shell-derived Activated Carbon Composite Monolith for Phenol Adsorption	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 7599-7605
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7RA13017A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ayumi Dobashi, Jun Maruyama, Yehua Shen, Mahasweta Nandi, Hiroshi Uyama	4. 巻 200
2. 論文標題 Activated Carbon Monoliths Derived from Bacterial Cellulose/Polyacrylonitrile Composite as New Generation Electrode Materials in EDLC	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polym.	6. 最初と最後の頁 381-390
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbpol.2018.08.016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Qidong Wang, Taka-Aki Asoh, Hiroshi Uyama	4. 巻 91
2. 論文標題 Facile Fabrication of Flexible Bacterial Cellulose/Silica Composite Aerogel for Oil/Water Separation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1138-1140
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180106	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Qidong Wang, Taka-Aki Asoh, Hiroshi Uyama	4. 巻 91
2. 論文標題 Facile Preparation of a Novel Transparent Composite Film Based on Bacterial Cellulose and Atactic Polypropylene	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1537-1539
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180173	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Qidong Wang, Taka-Aki Asoh, Hiroshi Uyama	4. 巻 8
2. 論文標題 Rapid Uniaxial Actuation of Layered Bacterial Cellulose/Poly(N-Isopropylacrylamide) Composite Hydrogel with High Mechanical Strength	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 12608-12613
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8RA01639A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Bai Qihong, Xiong Qiancheng, Li Cong, Shen Yehua, Uyama Hiroshi	4. 巻 24
2. 論文標題 Hierarchical porous cellulose/activated carbon composite monolith for efficient adsorption of dyes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 4275 ~ 4289
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-017-1410-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shu Yu, Maruyama Jun, Iwasaki Satoshi, Maruyama Shohei, Shen Yehua, Uyama Hiroshi	4. 巻 364
2. 論文標題 Nitrogen-doped biomass/polymer composite porous carbons for high performance supercapacitor	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Power Sources	6. 最初と最後の頁 374 ~ 382
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2017.08.059	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shu Yu, Maruyama Jun, Iwasaki Satoshi, Shen Yehua, Uyama Hiroshi	4. 巻 90
2. 論文標題 Activated Carbon Monolith Derived from Amygdalus Pedunculata Shell and Polyacrylonitrile for Supercapacitors	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Bull Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1333 ~ 1336
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20170211	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shu Yu, Maruyama Jun, Iwasaki Satoshi, Maruyama Shohei, Shen Yehua, Uyama Hiroshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Fabrication of N-doped and shape-controlled porous monolithic carbons from polyacrylonitrile for supercapacitors	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 43172 ~ 43180
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7ra07003a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kanno Tomonari, Uyama Hiroshi	4. 巻 0
2. 論文標題 Unique Transitions in Morphology and Characteristics of Porous Poly(Lactic Acid) Enantiomers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Macromol. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 1700547 ~ 1700547
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/macp.201700547	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kanno Tomonari, Uyama Hiroshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Unique Ivy-Like Morphology Composed of Poly(lactic acid) and Bacterial Cellulose Cryogel	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 631 ~ 635
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.7b01968	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jia Yankun, Asahara Haruyasu, Hsu Yu-I, Asoh Taka-Aki, Uyama Hiroshi	4. 巻 530
2. 論文標題 Surface modification of polycarbonate using the light-activated chlorine dioxide radical	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 147202 ~ 147202
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2020.147202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tamiya Toshiki, Hsu Yu-I, Asoh Taka-Aki, Uyama Hiroshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Improvement of Interfacial Adhesion between Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and Silica Particles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 13595 ~ 13602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.0c02284	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Xie Zheng-Tian, Asoh Taka-Aki, Uetake Yuta, Sakurai Hidehiro, Uyama Hiroshi	4. 巻 247
2. 論文標題 Dual roles of cellulose monolith in the continuous-flow generation and support of gold nanoparticles for green catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymers	6. 最初と最後の頁 116723 ~ 116723
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbpol.2020.116723	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Xie Zheng-Tian, Asoh Taka-Aki, Uyama Hiroshi	4. 巻 400
2. 論文標題 Superfast flow reactor derived from the used cigarette filter for the degradation of pollutants in water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Hazardous Materials	6. 最初と最後の頁 123303 ~ 123303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jhazmat.2020.123303	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Qian Chen, Higashigaki Tatsuya, Asoh Taka-Aki, Uyama Hiroshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Anisotropic Conductive Hydrogels with High Water Content	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 27518 ~ 27525
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c06853	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wen Hanyu, Hsu Yu-I., Asoh Taka-Aki, Uyama Hiroshi	4. 巻 178
2. 論文標題 Antioxidant activity and physical properties of pH-sensitive biocomposite using poly(vinyl alcohol) incorporated with green tea extract	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 109215 ~ 109215
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polyimdeggradstab.2020.109215	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hsu Yu-I, Huang Lulu, Asoh Taka-Aki, Uyama Hiroshi	4. 巻 178
2. 論文標題 Anhydride-cured epoxy resin reinforcing with citric acid-modified cellulose	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 109213 ~ 109213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polyimdeggradstab.2020.109213	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jia Yuxiang, Asoh Taka-Aki, Hsu Yu-I, Uyama Hiroshi	4. 巻 177
2. 論文標題 Wet strength improvement of starch-based blend films by formation of acetal/hemiacetal bonding	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 109197 ~ 109197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polyimdegradstab.2020.109197	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Soni Raghav, Asoh Taka-Aki, Hsu Yu-I, Shimamura Michiyo, Uyama Hiroshi	4. 巻 177
2. 論文標題 Effect of starch retrogradation on wet strength and durability of cellulose nanofiber reinforced starch film	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 109165 ~ 109165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polyimdegradstab.2020.109165	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lyu Yanting, Asoh Taka-Aki, Uyama Hiroshi	4. 巻 177
2. 論文標題 Hierarchical silica monolith prepared using cellulose monolith as template	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 109164 ~ 109164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polyimdegradstab.2020.109164	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sugawara Akihito, Asoh Taka-Aki, Takashima Yoshinori, Harada Akira, Uyama Hiroshi	4. 巻 177
2. 論文標題 Composite hydrogels reinforced by cellulose-based supramolecular filler	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 109157 ~ 109157
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polyimdegradstab.2020.109157	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 18件 / うち国際学会 12件）

1. 発表者名 Hiroshi Uyama
2. 発表標題 Perspective and Future Scope of Nanocellulose-based Functional Materials
3. 学会等名 Asia Computational Materials Design Workshop Malaysia 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 宇山 浩
2. 発表標題 ナノセルロースの構造を活かした機能材料
3. 学会等名 産学高分子研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Hiroshi Uyama
2. 発表標題 Functional Nanocomposites Based on Bacterial Cellulose
3. 学会等名 IUPAC 14th International Conference on Novel Materials and Their Synthesis (NMS-XIV) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Hiroshi Uyama
2. 発表標題 Functional Nanocomposites Based on Bacterial Cellulose
3. 学会等名 4th International Symposium on Frontier of Applied Physics (招待講演)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Hiroshi Uyama
2. 発表標題 Functional Nanocomposites Based on Bacterial Cellulose
3. 学会等名 International Conference on Advanced and Applied Petroleum, Petrochemicals, and Polymers in 2018 (ICAPPP 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Hiroshi Uyama
2. 発表標題 Functional Nanocomposites Based on Bacterial Cellulose
3. 学会等名 Pure and Applied Chemistry International Conference 2019 (PACCON 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 H. Uyama
2. 発表標題 Functional Nanocomposites Based on Bacterial Cellulose
3. 学会等名 Yuan Ze University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 H. Uyama
2. 発表標題 Functional Nanocomposites Based on Bacterial Cellulose
3. 学会等名 25th Polychar 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 H. Uyama
2. 発表標題 Functional Nanocomposites Based on Bacterial Cellulose
3. 学会等名 IUPAC 13th International Conference on Novel Materials and Their Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 H. Uyama
2. 発表標題 Functional Nanocomposites Based on Bacterial Cellulose
3. 学会等名 The 2nd International Symposium on Green Technology for Value Chains (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宇山 浩
2. 発表標題 セルロースモノリスの開発と前処理カラムへの応用
3. 学会等名 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 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Uyama
2. 発表標題 Bio-based Polymers Plant-based Bioplastics for Sustainable Development: Recent Progress and Advancement
3. 学会等名 Osaka University ASEAN Campus Summer Online Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Uyama
2. 発表標題 Plant-based Bioplastics for Sustainable Development: Recent Progress and Advancement
3. 学会等名 NWPU Webinar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Uyama
2. 発表標題 Bioplastics -Basic and Future Aspects-
3. 学会等名 4rd Joint Symposium of Osaka University with Higher Educational Institutions of Brunei Darussalam (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Uyama
2. 発表標題 Plant-based Bioplastics for Sustainable Development: Recent Progress and Advancement
3. 学会等名 Sino-Japan Medical Textiles Forum (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宇山 浩
2. 発表標題 バイオ由来機能性高分子材料の開発
3. 学会等名 高分子同友会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宇山 浩
2. 発表標題 セルロース修飾法としての クエン酸変性の魅力と可能性
3. 学会等名 関西接着ワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宇山 浩
2. 発表標題 プラスチックとの共生 ~海洋生分解性プラスチック開発を通して~
3. 学会等名 京都合成樹脂研究会 京都市産業技術研究所 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 高分子材料化学領域 宇山研究室
<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~uyamaken/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	麻生 隆彬 (Asoh Taka-Aki) (50548378)	大阪大学・工学研究科 ・准教授 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------