

平成 21 年 5 月 30 日現在

研究種目：基盤研究（A）  
研究期間：2006～2008  
課題番号：18206081  
研究課題名（和文） カーボン系固体酸の高性能化・高機能化  
研究課題名（英文） Synthesis of highly active and multi-functional carbon-based solid acid  
研究代表者  
原 亨和（HARA MICHIKAZU）  
東京工業大学 応用セラミックス研究所・教授  
研究者番号 70272713

## 研究成果の概要：

本研究は高密度のスルホ基を結合したナノサイズのグラフェンで構成されるアモルファスカーボンであるカーボン系固体酸の形態、官能基を制御することによって高性能・多機能な新規触媒を創生する。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	18,900,000	5,670,000	24,570,000
2007年度	10,600,000	3,180,000	13,780,000
2008年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
年度			
年度			
総計	36,300,000	10,890,000	47,190,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：固体酸触媒・カーボン系固体酸・セルロース・加水分解

## 1. 研究開始当初の背景

硫酸は様々な石油化学製品、化成品の原料、汎用薬品、医薬品の製造に必要不可欠な触媒である。しかし、硫酸は繰り返しリサイクルできる触媒ではなく、中和等の硫酸触媒と製品の分離、廃酸処理には多くのエネルギーと労力が必要である。このため、年間 1500 万トン以上の硫酸が「リサイクルできない触媒」として消費され、膨大なエネルギーの浪費と廃棄物の排出が環境に大きな負荷を与えている。また、硫酸は毒性と腐食性が高いため、安全性の確保、プラントの維持にかかる労力を無視することはできない。液体酸に依存する酸触媒反応プロセスをできるだけ環境に負荷を与えない高効率なプロセスに変えることは、今後の化学産業にとって大きな課題である<sup>1-3</sup>。固体酸は繰り返し使用することができ、分離・回収が容易で毒性が少ないため、この課題をクリアする一つのキー

ワードである。

## 2. 研究の目的

本研究課題は、申請者らが見出したあたらしい固体強酸（カーボン系固体酸）をベースに、硫酸をはるかに上回る性能の固体酸触媒を構築し、化成品の製造に伴う環境負荷、エネルギー消費、労力を最少にすること、また、従来の酸触媒にはない新たな触媒能をもつ固体酸触媒の創生を目的としている。固体酸自体の構造と形態のコントロールにより、これまで硫酸を触媒としてきた産業上重要な酸触媒反応で、硫酸の活性を凌駕する固体酸触媒を構築する。また、規則性多孔体内に固体酸を構築することによって、新しい触媒能の発現を目指す。さらに、上記固体酸の酸点の構造、バルク構造を原子レベルで解明し、強酸点発現のメカニズムを明らかにすると同時に、より高性能な固体強酸開発への指針

を得る。

### 3. 研究の方法

本研究の手法の一つは、この材料の構造（カーボンシートサイズ・スルホン酸密度）と形態（粒子径・表面積等）のコントロールによって、既に硫酸代替触媒として機能する上記材料の触媒活性を飛躍的に高め、硫酸を超える固体酸触媒を構築することにある。このような固体酸触媒は硫酸に依存している酸触媒反応プロセスの環境負荷を大幅に低減し、社会に大きく貢献できるため、予想される研究成果の意義は極めて大きい。

また、上記材料の酸点の構造、バルク構造を原子レベルで解明し、酸触媒活性との関係を明らかにすることが本研究のもう一つの手法である。上記のカーボン系固体酸は新しい材料であり、その構造・反応メカニズムの詳細はわかっていない。これを明らかにすることは、より高性能の固体強酸開発への指針を得るためだけでなく、あたらしい材料化学の分野を開拓につながると報告者らは考えている。

## 4. 研究成果

### 4.1. 設計思想・合成

芳香族炭化水素は強酸性のスルホン酸基を容易に結合できる分子である。実際、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸といった芳香族スルホン酸は安定な強酸として機能するが、多くの溶媒に溶解するため固体酸として使うことができない。一方、カーボン材料は熱的、化学的に安定な多環式芳香族炭化水素—ベンゼン環の集合体—と考えることができる。従って、高密度のスルホン酸基が結合したカーボン材料は不溶性の固体強酸として働く可能性がある。しかし、こういった材料を活性炭やカーボンブラック等の既存のカーボン材料をスルホン化しても得ることはできない。まず、これらのカーボン材料は数 nm を越える大きなグラファイトのシート（グラフェンシート）、すなわち、大きな多環式芳香族炭化水素で構成されている。スルホン酸基はグラフェンシートの外周炭素原子のみに結合するため、大きなグラフェンシートをスルホン化しても単位重量あたりのスルホン酸量（スルホン酸密度）が少ない。また、大きなグラファイトシートに結合したスルホン酸基は不安定であり、水の存在下で容易にはずれてしまう。

そこで、我々はこれまで機能性材料として使われることのなかった小さなグラフェンシートで構成されたカーボン材料、すなわち、有機化合物とアモルファスカーボンの中間状態なら安定なスルホ基を大量に保持する固体酸になると考えた<sup>3)</sup>。実際、目的のカーボン材料は図1に示すように、砂糖、セルロース、でんぷん等の安価で豊富な天然有機物を低温で部分的に炭化し、スルホン化するだけで簡単に得ることができる<sup>4,6)</sup>。この合成法では、573~773 Kでの部分炭化によりフェノール性水酸基が結合した小さなグラフェンからなるアモルファスカーボンが形成される。

このカーボン材料を硫酸中で加熱するとグラフェンのスルホ化と一部のフェノール性水酸基の酸化が進み、高密度のスルホ基、水酸基、カルボキシル基の結合したアモルファスカーボンが生成する。後述のように、これら全ての官能基が反応で重要な役割を果たす。

### 4.2. カーボン系固体酸の構造と機能

図2にセルロースの部分炭化（673 K、1 h）・スルホ化（353 K、10h）によって得られたカーボン材料（組成： $\text{CH}_{0.64}\text{O}_{0.49}\text{S}_{0.03}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ :  $1.9 \text{ mmol g}^{-1}$ 、 $\text{OH}$ :  $5.4 \text{ mmol g}^{-1}$ 、 $\text{COOH}$ :  $1.0 \text{ mmol g}^{-1}$ 、BET 表面積:  $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、粒子径:  $10\sim 40 \mu\text{m}$ 、平均グラフェンサイズ:  $1.2 \text{ nm}$ )の<sup>13</sup>C MAS NMR と FT-IR スペクトルを示す<sup>6)</sup>。130、155、180 ppm のケミカルシフトはそれぞれ、合成した材料がグラフェンであり、フェノール性水酸基とカルボキシル基を結合していることを示している。FT-IR スペクトルではスルホ基に由来する振動が多く観測されるが、 $2400\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$ に当該材料を特徴付けるバンドが現れる。このバンドは水素結合でつながった隣接スルホ基間におけるブレンステッド酸（酸性水酸基）の変角振動のオーバートーンであり、しばしば  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  のような液体強酸で観測される<sup>7)</sup>。このカーボン材料に結合したスルホ基の酸強度は指示薬法、トリメチルホスフィンオキシドをプローブ分子とした<sup>31</sup>P-MAS-NMR から  $H_0=8\sim 11$  と見積もられており<sup>5)</sup>、*p*-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸やイオン交換樹脂に結合したスルホ基 ( $H_0=3$  程度) より遥に高く、硫酸のそれに匹敵する。液体強酸においてスルホ基間の水素結合は少量の水で切断され、上記のバンドは消滅するが、合成したカーボン材料では飽和水蒸気の存在下でさえこのバンドが観察される。これは当該カーボン材料中に疎水的なスルホ基が存在することを示唆している。元来、グラフェンは疎水的であるため、グラフェンに囲まれたスルホ基は水和しにくく疎水的な状態になると考えられる。これらの結果、および様々な構造解析から予想される当該カーボン材料の構造模式図を図3に示す<sup>4,6)</sup>。この材料が均一なグラフェンで構成されると仮定すると、それぞれのグラフェンには1つのスルホ基とカルボキシル基、および3つのフェノール性水酸基が結合しており、これらのグラフェンが  $\text{sp}^3$ 、 $\text{sp}^2$  で結合して  $10\sim 40 \mu\text{m}$  の1つの粒子を形成していると考えられる。

大量の親水性分子をバルク内に取り込めることもこの材料の特徴の一つとして挙げられる。当該材料の298 Kにおける水の等温吸着曲線を図4に示す。カーボン材料のBET 表面積は  $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  であるのにもかかわらず、1.5 kPa での水の吸着量は  $0.01 \text{ mol g}^{-1}$  を上回る。水の吸着断面積を  $0.125 \text{ nm}^2$  とすると、その表面積は  $560 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  と見積もられる。この値はBET 表面積  $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  を遥に上回っており、明らかにこの材料は大量の水をバルクに取り込んでいる。これまでの研究からこの材料は水だけでなく、オリゴ糖などの高分子を含めた

親水性分子を大量かつ迅速に取り込めることが明らかになっている。最近の XRD を用いた精密実験で、これらの親水性分子は官能基が結合したグラフェンの間隙を拡散し、バルク内部まで移動することが明らかにされている。すなわち、このカーボン材料はバルク内のグラフェンに結合した官能基を効率的に反応に利用できる<sup>5)</sup>。この能力は疎水性のグラフェンに高密度に結合したフェノール性水酸基に由来する。

これらの結果をまとめると、カーボン系の固体酸は、親水的な基質（高密度に水酸基を結合したナノグラフェン）に疎水的ブレンステッド強酸を高密度に結合した材料であり、その構造・機能は 1 nm 程度のナノグラフェンに依存すると言える。炭化温度が低い場合、1 nm 未満のグラフェンで構成されるカーボン前駆体が生成するが、高密度の官能基が結合するとベンゼンスルホ酸と同様に水に溶解する。一方、炭化温度が高くグラフェンサイズが 1.3~1.5 nm を越えるとグラフェン間の  $sp^2$  結合が増えるため、官能基密度が激減し、さらにリアクタントがグラフェン間隙を拡散することができなくなる。この理由のため、当該材料の機能・性能は活性炭やカーボンブラック等の大きなグラフェンからなる既存のカーボン材料で実現することができない。なお、この固体材料に結合したカルボキシル基はスルホ基の安定化に重要な役割を果たすことが明らかになりつつある。一般的に芳香環に結合したスルホ基は水の存在下で加水分解し、硫酸と芳香環に戻りやすい。しかし、芳香環にスルホ基とカルボキシル基等の電子吸引性基を結合させると芳香環炭素とスルホ基の硫黄間の電子密度が増加するため、炭素-硫黄結合が強固になる。当該材料が水の存在下での酸触媒反応に繰り返し使用してもスルホ基の溶出はほとんど起こらず、安定な触媒として機能するのは<sup>3-6)</sup>、グラフェンに結合した高密度のカルボキシル基に由来すると予想している。

### 4.3 カーボン系固体酸の触媒能

#### 4.3.1 セルロースの加水分解による単糖の製造

本節ではカーボン系固体酸によるセルロースの加水分解反応を解説する。糖類、および容易に糖類に転化できるデンプンは医薬品、ビタミンなどのファインケミカルだけでなく、飽和・不飽和炭化水素、フルフラール類、エタノール、乳酸を含めた種々の有機酸に転化できる。フルフラール類は容易に炭化水素やエンジニアプラスチックに変換できるため、単糖をフルフラール類に転化するルートは特に重要である。このように単糖を原料として様々な必須化学資源をできるため、糖類・でんぷんは現在の化石燃料と同等の役割を果たす多用途な資源だと言える。しかし、これらの食糧の生産には限界があるため、食糧を原料とした上記バルクケミカルの生産はエタノールを除いて大々的には行われていない。一方、糖類の高分子であるセルロース（グルコースが  $\beta$ -1,4 グルコシド結合で結

合した直鎖状高分子 ( $\beta$ -1,4 グルカン) 同士が強固な水素結合で凝集してできる水に不溶の固体) は豊富で安価な再生可能資源であるため、普段有効に活用されていない雑草、農産廃棄物、廃木材等の天然セルロースを低環境負荷で単糖に変換することができるなら、持続的に多種多様の必須バルクケミカルを獲得できる。

セルロースの加水分解による糖の製造（セルロース糖化）は既に半世紀以上も前から検討されており、大規模に展開できるセルロース糖化法として酵素法と硫酸法の 2 つが注目されてきた。セルラーゼでセルロースを加水分解する酵素法は反応が 50 °C 前後の温和な条件で進むという利点をもつが、①反応が遅い、②セルラーゼの基質依存性が大きい（単一のセルラーゼで多種の天然セルロースを糖化することが困難）、③セルラーゼだけで強固なリグニンに囲まれている天然セルロースを糖化することが困難（天然セルロースの粉碎、アルカリ処理、亜臨界水といった高エネルギーの前処理が必要）等の欠点を有する。一方、硫酸を触媒としてセルロースを加水分解する硫酸法は様々な天然セルロースを迅速（酵素法の 50 倍以上）に単糖まで加水分解できるメリットをもつが、反応後の硫酸と糖類の分離、硫酸の回収に大きなエネルギーを必要とする。このように既存の手法はいずれも大きな問題を抱えているため、未だ大規模なセルロース糖化プロセスは実現していない。筆者らは固体ブレンステッド酸触媒でセルロースの加水分解が進むなら、環境低負荷なセルロース糖化法を実現できると考えた。反応後、固体触媒は糖水溶液から速やかに分離され、回収された触媒は繰り返し・連続的に使用できるため、触媒の分離・回収にエネルギーを必要としない。セルロースや糖といった天然有機物は熱に弱い。100 °C 以上でセルロースを強酸に接触させると、セルロース表面の脱水、分解、炭化により、表面が変質するため、セルロース糖化速度が著しく低下する。また、100 °C 以上では加水分解によって生成した糖類は触媒が存在しない条件でも分子内・分子間脱水、過分解によって別の化合物に転化してしまう。さらに、水の沸点以上の反応温度では加圧反応システムが必要となる。このような観点から 100 °C 以下で硫酸と同等の活性を示す固体ブレンステッド酸が効率的なセルロース糖化に重要だと考え、100 °C で種々の固体酸のセルロース加水分解能を調べた。

図 5a に反応前後のリアクターの写真、5b には同一の反応条件（触媒量 : 0.3 g、水 : 0.7 g、セルロース（結晶性セルロース Avicel） : 0.025 g、反応温度 : 373 K、反応時間 : 3 時間）における種々のブレンステッド酸触媒のセルロース加水分解能を示す。図 5a はカーボン系固体酸を触媒とした場合、反応後に白色のセルロースが消失し、透明の溶液が得られることを示している。この溶液にはセルロースの加水分解生成物であるグルコースと  $\beta$ -1,4 グルカン（4~12 個のグルコースが  $\beta$ -1,4 グルコシド結合で結合した直鎖状

高分子)が溶解していることが確認された<sup>6)</sup>。このことから、カーボン系固体酸は鉍酸触媒と同様なメカニズム(① $\beta$ -1,4 グルカン間の水素結合の切断と $\beta$ -1,4 グルカンの加水分解による水溶性 $\beta$ -1,4 グルカンの生成、②水溶性 $\beta$ -1,4 グルカンの加水分解による単糖の生成)でセルロースを加水分解していると考えられる。図 5b はカーボン系固体酸がセルロースをグルコースと水溶性 $\beta$ -1,4 グルカンに加水分解し、その加水分解能は硫酸に匹敵することを示している。リアクタントの結晶性セルロースは全て反応開始後 6 時間以内に水溶性の糖に加水分解され、系内から消失する。反応後、カーボン材料は沈殿により速やかに糖水溶液から分離する。分離したカーボン材料を洗浄・乾燥し、25 回以上反応を繰り返しても加水分解触媒能に変化はみられなかった<sup>6)</sup>。前述のようにグラフェンに結合したカルボキシル基がこの触媒能の安定性に大きく貢献している。このようにカーボン系固体酸が高い触媒能を示す一方、既存の無機酸化物および高分子固体酸はセルロースを加水分解しない<sup>6)</sup>。図 5b の反応条件ではグルコース生成が水溶性 $\beta$ -1,4 グルカンの生成を大きく下回ることから、この条件でカーボン系固体酸は $\beta$ -1,4 グルカンの加水分解によるグルコース生成を効率的に進めることができないが、リアクタントのセルロース量を増やし、水の量を減少させるとセルロースの加水分解は飛躍的に促進される<sup>6)</sup>。図 6 には図 5a で示したリアクターと異なるリアクターでセルロースをカーボン系固体酸で加水分解した結果を示す。この条件ではグルコース生成が $\beta$ -1,4 グルカンを上回り、グルコース生成速度は図 5 におけるそれの数十倍に達する。なお、図 6 と同じ反応条件における硫酸の触媒能はカーボン系固体酸の 8 割程度である。カーボン系固体酸は結晶性セルロースだけでなく、ユーカリや藁等の天然セルロース原料も硫酸と同等の触媒能で単糖類に加水分解できることが確認されている。

カーボン系固体酸によるセルロースの加水分解反応において、セルロースから水溶性 $\beta$ -1,4 グルカンの生成は室温以上で、また、水溶性 $\beta$ -1,4 グルカンからグルコースの生成は 323K 以上で進む。373 K 以下の温度で測定したグルコース生成の見かけの活性化エネルギーは 110 kJ mol<sup>-1</sup> であり、硫酸を触媒としたセルロースからのグルコースの生成における最適条件でのそれ (170 kJ mol<sup>-1</sup>)<sup>9</sup> を下回る。グルコースの生成は 373 K を越えると温度の上昇と共にとも大きくなるが、373 K 以下で測定したアレニウスプロットから予測される速度を大きく下回る。これは前述のように、高い反応温度でのセルロース表面の変質による加水分解反応の阻害、および、生成した糖類の分解・脱水による副生物の増加に由来する。実際、濃硫酸を触媒としたセルロース糖化プロセスで最高反応温度を 373 K 以下に設定しているのは上記の理由のためである。なお、イオン交換樹脂を含めたスルホ基含有固体酸の多くが 423 K を越えた温度でセルロースをグルコースに加水分解し始

めることが多くの研究者によって確認されているが、上述のように反応条件が苛酷であるだけでなく、その反応速度も同じ反応条件、あるいは最適条件の硫酸触媒に比べてかなり小さい。

カーボン系固体酸は親水的基質に疎水的強酸性スルホ基が結合しているため、水存在下の酸触媒反応で硫酸に匹敵する顕著な触媒性能を発揮するが、これだけではその効率的な固体-固体間の触媒作用を説明することはできない。最近、様々な実験からこの固体触媒の特異的な性質が明らかにされている。水中でのセルラーゼによるセルロースの加水分解反応はセルラーゼ(タンパク質)とセルロースの固体-固体間の触媒反応であり、セルロースにセルラーゼが吸着することによってはじめて反応が進む。すなわち、このような固体-固体間の触媒反応でも吸着が重要であることは一般的な触媒反応と変わらない。スルホ基を結合した高分子固体酸は水中で $\beta$ -1,4 グルカン、および $\beta$ -1,4 グルカンの凝集体であるセルロースを吸着できないが、カーボン系固体酸は迅速に両者を吸着することが実験によって確認されており<sup>6)</sup>、この吸着能がセルロース糖化におけるカーボン系固体酸の高い触媒能の原因となっている。セルロースはグルコースの高分子である $\beta$ -1,4 グルカン間の強固な水素結合によって凝集したものであり、この水素結合はグルコースモノマーの中性水酸基間で生じる。カーボン系固体酸も高密度のフェノール性水酸基を有しており、これがセルロースや $\beta$ -1,4 グルカンの水酸基と水素結合をつくり、吸着すると考えられる。なお、無機酸化物固体酸の水酸基もある程度セルロースと結合することができるが、その密度が少ないこと、また水存在下での酸強度が低いこと、セルロースを加水分解できない。

以上の結果から予想されるカーボン系固体酸によるセルロース糖化反応の概要を図 7 に示す。高密度のスルホ基、フェノール性水酸基、カルボキシル基を結合したナノグラフェンからなるアモルファスカーボンは水中でフェノール性水酸基を介してセルロースに吸着する。このため、グラフェンに結合した疎水的強酸性スルホ基はその能力を最大限に発揮して $\beta$ -1,4 グルカン間の水素結合と $\beta$ -1,4 グルコシド結合を切断し、グルコースを生成する。グラフェンに結合したカルボキシル基はスルホ基を守る。この固体材料は「とりつく」、「切る」、「守る」といったいくつかの機能を利用してセルロースを分解することから、硫酸の触媒能を有し、しかも熱的・化学的に安定な無機の酵素と見なせるかもしれない。

—引用文献—

- 1) J. H. Clark, *Solid Acids for Green Chemistry. Acc. Chem. Res.* **35**, 791 (2002).
- 2) Misono, M. Acid catalysts for clean production. Green aspects of heteropolyacid catalysts. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Serie IIc: Chimie* **3**, 471 (2000).

- 3) T. Okuhara, Water-tolerant solid acid catalysts. *Chem. Rev.* **102**, 3641 (2002).
- 4) M.Toda, A.Takagaki, M.Okamura, J.N.Kondo, K.Domen, S.Hatashi, M.Hara, *Nature*, **438**, 178(2005).
- 5) M.Okamura, A.Takagaki, M.Toda, J.N.Kondo, K.Domen, S.Hatashi, M.Hara, *Chemistry of Materials*, **18**, 3039 (2006).
- 6) S.Suganuma, K.Nakajima, M.Kitano, D.Yamaguchi, H.Kato, S.Hayashi, M.Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12787(2008).
- 7) M. Hara, *ChemSusChem*, **2**, 129(2009).
- 8) A.Takagaki, M.Toda, M.Okamura, J.N.Kondo, K.Domen, S.Hatashi, M.Hara, *Catalysis Today*, **116**, 157(2006).
- 9) B.Girisuta, L.Janssen, H.JHeeres, *Ing. Eng. Chem. Res.*, **46**,1696(2007).
- 10) K. Nakajima, M. Okamura, J.N.Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, S. Hayashi, M. Hara, *Chemistry of Materials*, **21**, 186(2008).

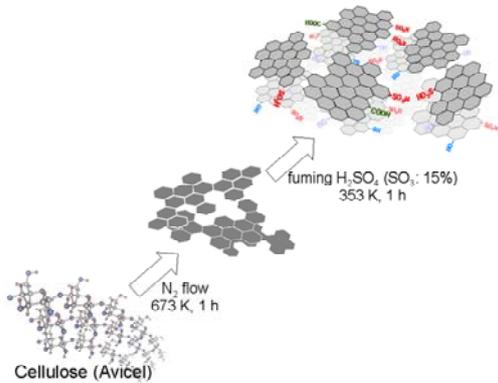


図1 カーボン系固体酸の合成

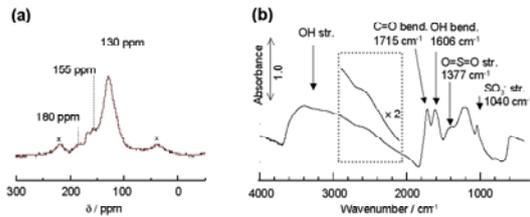


図2 カーボン系固体酸の<sup>13</sup>C CP/MAS NMR (a) と FT-IR スペクトル(b)

FTIR スペクトルは飽和水上気圧下の室温で測定した。

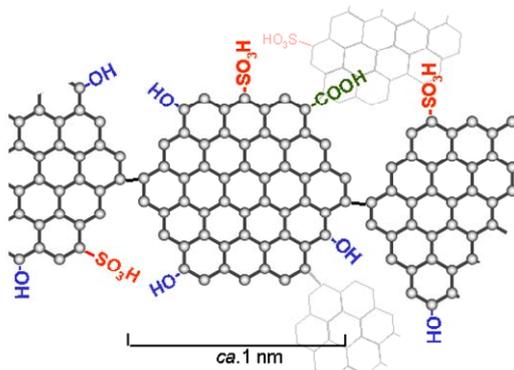


図3 カーボン系固体酸の構造模式図

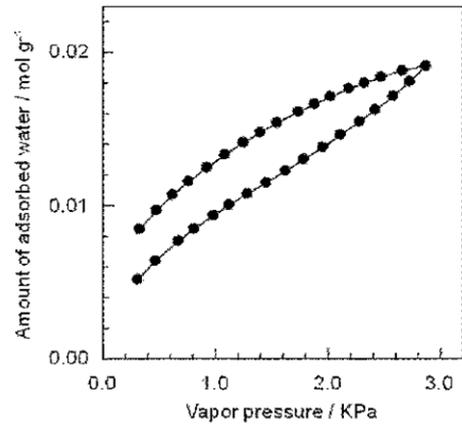


図4 カーボン系固体酸の水蒸気吸着-脱離等温曲線 (298 K)

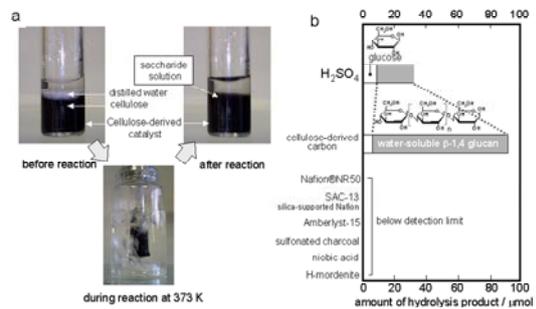


図5 プレインプレグ酸触媒を用いた結晶性セルロース加水分解(反応温度:373 K、触媒: 0.3 g、水:0.7 g、結晶性セルロース: 0.025 g)

- a. カーボン系固体酸触媒を用いた場合での反応前、中、後の反応器の写真
- b. プレインプレグ酸触媒存在下、373 Kで3時間反応した場合での加水分解生成物量

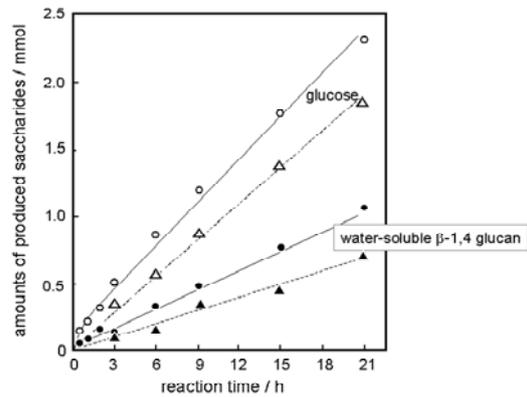


図6 同じ反応条件でカーボン系固体酸触媒と硫酸を用いた場合での結晶性セルロース加水分解(反応温度:373 K、触媒: 0.3 g、水:0.7 g、結晶性セルロース: 0.025 g)

- カーボン系固体酸 ○: グルコース生成量 ●: 水溶性β-1,4 グルカン生成量  
 硫酸△: グルコース生成量 ▲: 水溶性β-1,4 グルカン生成量

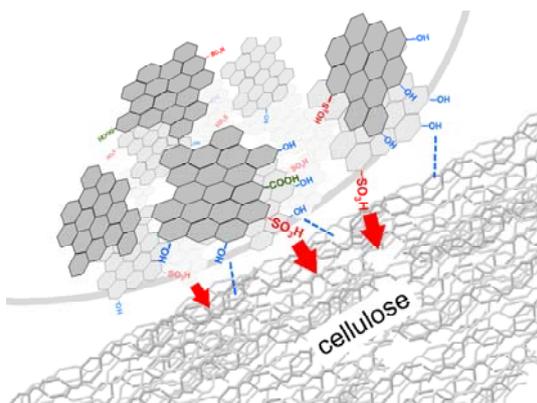


図7 カーボン系固体酸触媒によるセルロース加水分解反応の模式図

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計18件)

(査読あり: 15件、査読なし: 3件)

- ① Kiyotaka Nakajima, Mai Okamura, Junko N. Kondo, Kazunari Domen, Takashi Tatsumi, Shigenobu Hayashi, and Michikazu Hara, "Amorphous Carbon Bearing Sulfonic Acid Groups in Mesoporous Silica as a Selective Catalyst", *Chem. Mater.*, 21, 186-193, 2009. 査読あり
- ② Daizo Yamaguchi, Masaaki Kitano, Satoshi Sukanuma, Kiyotaka Nakajima, Hideki Kato, and Michikazu Hara, "Hydrolysis of Cellulose by a Solid Acid Catalyst under Optimal Reaction Conditions", *J. Phys. Chem. C*, 113, 3181-3188, 2009. 査読あり
- ③ Masaaki Kitano, Daizo Yamaguchi, Satoshi Sukanuma, Kiyotaka Nakajima, Hideki Kato, Shigenobu Hayashi, and Michikazu Hara, "Adsorption-Enhanced Hydrolysis of  $\beta$ -1,4 Glucans on Graphene-Based Amorphous Carbon Bearing  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$ , and  $\text{OH}$  groups", *Langmuir*, 25, 5068-5075, 2009. 査読あり
- ④ Satoshi Sukanuma, Kiyotaka Nakajima, Daizo Yamaguchi, Masaaki Kitano, Hideki Kato, Shigenobu Hayashi, and Michikazu Hara, "Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$ , and  $\text{OH}$  Groups", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 12787-12793, 2008. 査読あり
- ⑤ Mai Okamura, Atsushi Takagaki, Masakazu Toda, Junko N. Kondo, Kazunari Domen, Takashi Tatsumi, Shigenobu Hayashi, Michikazu Hara, "Acid-Catalyzed Reactions on Flexible Polycyclic Aromatic Carbon in Amorphous Carbon", *Chem. Mater.*, 18, 3039-3045, 2006. 査読あり  
(他 13件)

[学会発表] (計37件)

(国際学会招待講演: 2件、国際学会一般発表: 7件、国内学会招待講演: 5件、国内学会一般発表: 23件)

- ① M. Hara, "Keynote lecture: Hydrolysis of cellulose by using a solid acid catalyst", 2008 APEC Clean Development Conference in Taiwan Conference: December 15-16, 2008, Sinchu, TAIWAN.
- ② M. Hara, "Invited lecture: Hydrolysis of cellulose into glucose by using a carbon material", CRC International Symposium on Bio-interface and Biomass Conversion, October 29-31, 2008, Sapporo, JAPAN.  
(他 35件)

[産業財産権]

○出願状況 (計31件)

名称: 高級脂肪酸エステルの製造方法

発明者: 原亨和

権利者: 国立大学法人東京工業大学

種類: 特許

番号: 2007-523402

出願年月日: 2006/6/20

国内外の別: 国内

(他 30件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

新聞報道、テレビ等 (計6件)

- ① 「触媒の最先端研究」—世の中進歩堂 (BS ジャパン: 30分中22分間)—2009年1月17日放映
- ② 「爆笑学問 FILE69: 永久エネルギー誕生!」NHK総合テレビ、23:00~23:30、平成21年4月21日放映  
③ (他 4件)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

原 亨和 (HARA MICHIKAZU)

東京工業大学応用セラミックス研究所・教授  
研究者番号: 70272713

(2)研究分担者

辰巳 敬 (TATSUMI TAKASHI)

東京工業大学・資源化学研究所・教授  
研究者番号: 30101108

野村 淳子 (NOMURA JUNKO)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授  
研究者番号: 60234936

(3)連携研究者

なし