

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05676

研究課題名(和文)糖の界面相互作用と立体構造制御に基づく超薄壁カーボン多孔体およびナノ構造体の創製

研究課題名(英文) Fabrication of thin-wall carbonaceous porous bodies and nanostructures based on the control of interfacial interaction and steric configuration of sugar-based precursors

研究代表者

久保 史織 (Kubo, Shiori)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：20435770

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、材料としての応用に有利なカーボン壁の薄いカーボン多孔体や、中空状やシート状、チューブ状のカーボンナノ構造体を創製することを目的とした。特にカーボンの水熱合成に注目し、カーボンの原料である糖分子の立体構造および各種テンプレートに対する化学相互作用を制御するアイデアで、薄いカーボン壁の形成を試みた。その成果としてまず、修飾糖分子の効率的かつ多様な合成法を確立した。次いで水熱合成については、テンプレート表面の化学種と糖の構造の組み合わせを適切に選択すると、テンプレートに対してカーボンをシート状やチューブ状に析出できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボン多孔体やカーボンナノ構造体におけるカーボン壁の厚みは、これらカーボン材料の触媒担体や電極材等としての応用を左右する重要な構造特性である。しかしながら、厚みを精密に制御することはこれまで難しかった。これに対し本研究は、カーボンの壁の厚みを制御することに関して、可能性を見出した点で社会的に意義がある。さらに本研究では、テンプレート表面の化学種と糖の構造との組み合わせがカーボンの析出に大きく関わることが明らかになった。こうした成果は、究極的には、カーボンの析出過程を如何に制御するかといった問いに対して、解決の一つの糸口を与えるものであり、学術的にも意義がある。

研究成果の概要(英文)：This research aims at fabricating thin-wall porous carbonaceous bodies and carbonaceous nanostructures. Despite its importance e.g. in electrochemistry, precise control of carbon wall thickness in a nanometer length scale and below is still difficult to be achieved. To solve this issue, this work focused on the steric configuration of sugar and the sugar-template interfacial interactions. Hydrothermal process was used as a carbonization procedure. As a result of the work, an efficient and flexible chemical modification of sugar has been achieved. Further, the appropriate selection of the chemical species of template surface and the type of sugar allowed for the deposition of carbonaceous solid on the respective template as demonstrated by the cases of the membrane template (with alkylated sugar used as a carbon source) and the gold-spattered glass plate template (with normal sugar used as a carbon source), yielding carbonaceous layers with tube and sheet morphologies, respectively.

研究分野：材料化学

キーワード：カーボン多孔体 カーボンナノ構造体 糖 糖型両親媒性分子 化学修飾 薄壁形成 界面配列 カーボン層

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

カーボン材料は、吸着材や触媒担体また電極材料としての応用が注目される。そこではカーボン材料をなすカーボン多孔体やカーボン構造体において、析出するカーボンのナノメートルスケールでの厚み(ここではカーボン壁厚と呼ぶ)が、応用における性能を大きく左右すると言われる。これはこうした構造特性が、上述の応用における触媒のカーボン材料への担持や、カーボン材料内における反応物質の移動速度等に深く関係するからである。

しかしながら、カーボン多孔体やカーボン構造体における壁厚を、ナノメートルレベルもしくはそれ以下のレベルで正確に制御することは未だ容易ではない。したがって、形成されるカーボンの壁厚を自在に制御できるカーボン材料の合成手法が求められていた。

これに対し研究開始当初、水熱プロセスをカーボン材料の合成手法として利用し、その中でカーボンの原料となる糖を化学修飾することにより、原料が自己組織化し、その結果ナノ構造化されたカーボン材料を作り出す方法が確立されつつあった。ここでは、化学修飾された糖として、糖型両親媒性分子が用いられた。

こうした背景から、このような化学修飾された糖を用いれば、例えば、修飾糖分子の両親媒的性質を利用して、種々のテンプレート界面に糖を分子レベルで精密に配置させ、さらにその状態を保持したまま炭素化を進行させることができれば、その結果として形成されるカーボンの厚みを精密に制御することができるのではないかという考えが生まれた。

2. 研究の目的

そこで本研究では、カーボンの原料である糖分子の立体構造の制御と各種界面への配置を制御する試みにより、カーボンの水熱合成において、糖原料を、球状粒子、メンブレン、無機基板そして高分子ミセルといった各種テンプレート界面へ薄く析出させることを狙った。そして、これにより数ナノメートルもしくはそれ以下のレベルで均一な壁厚を有する(本研究では、これを薄壁構造と称する)中空状やシートまたはチューブ状のカーボン構造体、また壁の厚みが薄いことに由来する高空隙率なカーボン多孔体を作り出すことを目指した。

3. 研究の方法

(1) 原料の合成

有機溶媒中での触媒存在下でのエステル交換反応により、糖アルキルエステルを合成した。得られた糖アルキルエステルは、糖の水酸基の置換数が異なるものの混合物であるため、その後分離および精製を行った。次に、スケールアップの目的および糖アルキルエステルのアルキル鎖長を制御する目的で、合成時の物質質量やアルキル源の鎖長をそれぞれ変化させて有機合成を行った。

(2) カーボンの水熱合成とテンプレート除去

カーボンの原料として、(1)により得られた糖型両親媒性分子や、市販の糖型両親媒性分子、または修飾されていない通常の糖を用いた。テンプレートとして、a) ラテックス粒子、b) 陽極酸化アルミナメンブレン、c) 無機平面基板、d) 高分子ミセルを用いた。a)~d)それぞれに対して、水熱条件下でカーボンを壁厚の小さい状態で析出させることを試みた。テンプレートの種類とのもまれる構造体との関係を図1に概念図として示す。具体的な手法としては、各種テンプレートに糖原料を混合した後、内容物をオートクレーブに投入し、本オートクレーブを恒温槽内に設置することにより、水熱処理を行った。ある典型的な合成プロセスでは、120℃で約120時間水熱処理を行った。その後、内容物を回収し純水で洗浄した後、乾燥させた。さらに、b)の系では、カーボンと陽極酸化アルミナメンブレンの複合物を、りん酸溶液に浸漬させ、アルミナメンブレンテンプレートを除去した。d)の系では、得られた高分子テンプレートとカーボンの複合物を、窒素下、550℃で焼成することによりテンプレートの除去を行った。

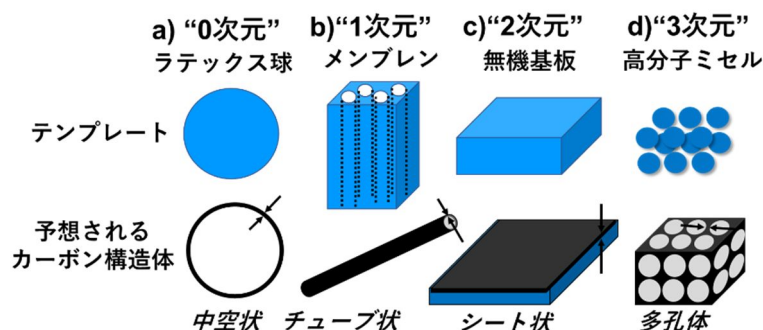


図1. (上段)テンプレートと(下段)のもまれるカーボン構造体の関係の概念図: (矢印で挟まれた部分がカーボンの壁を意味する).

(3)分析方法

合成した糖アルキルエステルの分析方法

糖アルキルエステルは、白色固体または粘性のある液状形態で得られた。これらに対し、 ^1H および ^{13}C 核磁気共鳴装置 (NMR, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) により、分子構造を解析した。さらに、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法飛行時間型質量分析法 (MALDI-TOF MS, Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization - Time of Flight Mass Spectrometry) により、分子量を測定した。

得られたカーボン固体の分析方法

得られたカーボン固体の構造を、走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡で観察した。透過型電子顕微鏡の観察においては、カーボン固体の内部構造をより詳細に観察するため、ウルトラミクロトームを用いて、超薄観察切片を作製して観察を行った。また、断面試料台を用いた断面観察も行った。

4. 研究成果

原料合成

有機溶媒中での触媒存在下でのエステル交換反応により、糖アルキルエステルを糖型両親媒性分子として得た。その後、分離および精製を行い、糖の水酸基のうち一つのみがアルキル基で置換された糖アルキルモノエステルを得た。さらに、糖型両親媒性分子のスケールアップ合成を試み、仕込み量を従来に比べて2倍にすることで、1回の合成で、最大約1[g]の糖型両親媒性分子を得ることに成功した。これにより、糖型両親媒性分子をカーボンの原料としてより効率よく供給できるようになった。さらに、鎖長の異なるアルキル源を用いることにより、アルキル鎖長の異なる糖型両親媒性分子を得ることができた。

水熱合成

本研究ではまず、糖型両親媒性分子の水熱環境下におけるふるまいを良く理解するために、アルキル修飾された糖と修飾されていない糖との水熱炭素化挙動を比較した。その結果、修飾された糖を用いた場合のみに水熱環境下におけるナノ構造化が起きることを確認した。これは、用いる糖型両親媒性分子がカーボン固体の成長に影響を及ぼすことを示唆する結果であり、この結果から、用いる糖型両親媒性分子はカーボン壁を薄く制御するために用いる糖分子として適していると考えられる。

これを踏まえ、上記 a)~d) のテンプレートに対し、カーボンを薄く析出させ、薄壁のカーボンナノ構造体や、高い空隙率を有するカーボン多孔体の合成を試みた。以下、a)~d) の場合についてそれぞれ述べる。

a) 表面がアニオン系のポリスチレンラテックス水分散剤テンプレートに対し、カーボンの原料として、二糖モノアルキル置換体を添加して、水熱処理を行った。そうしたところ、ラテックス粒子が系から分離し凝集した。そのため、この系については、これ以上の検討は行わなかった。次に、b) の系については、陽極酸化アルミナメンブレンに、カーボンの原料として、二糖モノアルキル置換体を添加し、120 °C での水熱処理の後 160 °C まで昇温し、水熱合成を行った。その結果、テンプレート除去後にはチューブ状の構造体を得られた (図 2)。透過電子顕微鏡観察による解析によると、チューブの厚さはおよそ 30~40 [nm] であることが分かった。またここで、チューブの壁自体にナノスケールのテクスチャが存在することが確認された。チューブ構造体の壁厚は、既報のチューブ状カーボン構造体に比べて顕著に薄いということはいえず [1, 2]、またチューブの壁自体にテクスチャを有する構造は、当初狙ったものではないものの、こうした階層的な構造はユニークな構造的性質であると言え、触媒担体等としての応用を考えると興味深いと言える。

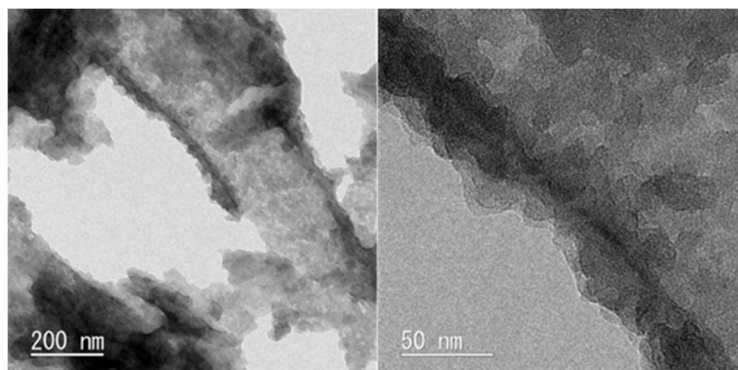


図 2. 得られたチューブ状ナノ構造体の透過型電子顕微鏡による観察画像。

次に、c)無機基板をテンプレートとする系においては、金蒸着したガラス基板をテンプレートとした場合に、120 °Cでの水熱合成により、カーボンの析出が認められた。ここでは糖型両親媒性分子ではなく、通常の糖が原料として用いられた。また系内には、酸化アルミナ(陽極酸化アルミナ)を触媒として添加した。

最後に、d)高分子ミセル(具体的には、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシドブロック共重合体)をテンプレートとする系においては、テンプレートである高分子ミセルに対して、カーボンの原料として通常の糖と糖型両親媒性分子を併用した。具体的な方法としては、既報のナノ構造形成法[3]を土台として、ブロック共重合体/糖/糖型両親媒性分子の組成比を変化させて水熱合成を行った。また、糖型両親媒性分子の立体構造、具体的にここでは、糖部分の構造やアルキル鎖長等についても変化させて、水熱合成を試みた。特にここでは、高分子ミセルの疎水性部の界面に糖型両親媒性分子を配置することによりカーボン壁が薄くなるように制御し、高空隙率のカーボン材料を得ることを狙った。すなわち、得られるカーボン材料の空隙率が上昇している場合は、カーボンの壁厚が薄くなっていることを間接的に示唆する。しかしながら、空隙率の解析に用いた窒素吸着特性評価によると、系への糖型両親媒性分子の添加により、空隙率は微妙に変化したものの、顕著な変化を示すことは無かった。

以上のように、糖の立体構造や界面相互作用に注目したカーボン材料の精密合成に挑み、特に形成されるカーボン層の厚みを制御して、薄壁構造のカーボン構造体や多孔体を得ることを狙った。さらに、それを達成するために糖の化学修飾による分子構造制御にも挑んだ。

糖の化学修飾については、スケールアップ合成により、より多くの糖型両親媒性分子が効率的に得られるようになったほか、修飾基であるアルキル基の長さを変化させて合成することもでき、多様な合成が可能になった。

一方で、研究開始当初は、糖型両親媒性分子を原料とした水熱合成により、親水部(糖)と疎水部(アルキル部)を併せ持つことにより、糖を各種テンプレート界面に精密に配置させ、それによりカーボンの薄壁構造を得ることを狙ったが、研究の推進に伴い、各種テンプレート界面にカーボンを析出させること自体が難関であることが分かった。また、目標とした数 nm 以下の厚みに到達することは確認されなかった。こうした結果は、糖からの水熱合成において、糖とテンプレートの相互作用は予想以上に多様であることを示していると言える。さらに例えば、平滑性や結晶面の種類といったテンプレート表面に関するより詳細な特性を把握すること、そしてそれに対して糖の種類を精緻に合致させることの重要性を示唆している。

その中でも、b)アルミナメンブレン系や c)無機基板系の場合に示されるように、ある特定の糖構造とテンプレート界面の組み合わせにおいては、カーボンの析出が見られた。これは、水熱合成におけるカーボンの析出を制御するための一つの重要な知見を与えていると考えられる。これを基点とし、糖の立体構造ならびに温度や濃度などの水熱条件をさらに精査すれば、今後、狙った薄壁型のナノ構造体や高空隙率の多孔体を得られることが期待される。

参考文献

- [1] Z. Wen, Q. Wang, J. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 959-964.
- [2] S. Kubo, I. Tan, R. J. White, M. Antonietti, M.-M. Titirici, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6590-6597.
- [3] S. Kubo, R. J. White, N. Yoshizawa, M. Antonietti, M.-M. Titirici, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4882-4885.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 久保 史織
2. 発表標題 水熱手法を利用した多孔質カーボンの合成と応用展開
3. 学会等名 活性炭技術研究会第137回講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保 史織
2. 発表標題 水熱手法を利用した糖からの多孔質カーボンの合成
3. 学会等名 第137回黒鉛化合物研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保 史織
2. 発表標題 カーボン水熱合成における規則ナノ構造形成過程の解析とテンプレートフリー化の検討
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保 史織
2. 発表標題 水熱環境下における界面形成を利用した糖からのカーボンナノ構造および多孔体の新規合成手法の開発
3. 学会等名 第73回コロイドおよび界面化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------