

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14307

研究課題名(和文)糖型両親媒性分子を原料とした規則性多孔質カーボンのテンプレートフリー水熱合成

研究課題名(英文) Synthesis of ordered porous carbons from sugar amphiphiles via a template-free hydrothermal approach

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ナノスケールの細孔を有する多孔質カーボン材料を、糖型両親媒性分子を原料とした水熱合成により、テンプレートフリーで作成することを目的とする。テンプレート法による多孔質カーボンの合成が知られるが、多くの場合ナノ細孔構造の制御が容易ではないほか、資源およびエネルギーを多く消費するという課題があった。これに対し、糖を予め化学誘導して両親媒性を付与しナノ構造形成を誘発・制御することにより、水熱手法を利用してテンプレート剤の添加を必要とせずに多孔質カーボンを得ることを可能にした。得られる生成物は、共連続様構造からなる高度なナノ細孔構造を有することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果はカーボン材料合成の研究分野において、原料の両親媒化によるナノ細孔付与に基づいた新しい構造制御コンセプトとして学術的に意義があり、本研究で確立された手法を合成プラットフォームとして今後、用途に応じた様々なカーボンナノ構造形態が生み出され、分離・触媒担体や電極材料として展開されることが期待される。また、省資源で省エネルギーな多孔質カーボン合成手法として、将来的に既存のカーボン合成プロセスの改良に向けた研究開発の取り組みに役立つことが期待される。

研究成果の概要(英文)：This research investigates the template-free production of porous carbonaceous materials by using sugar amphiphiles and hydrothermal procedure. The current templating-based protocols somewhat limit the opportunity of finely tuning nanostructural parameters such as pore size, shape or morphology. For the purpose of simplifying the porous carbon synthesis and of extending the degree of nanostructural controllability, this research focuses on chemical modification of sugars, endowing the precursors with an amphiphilic molecular property. This has allowed for direct and controlled nanostructuring during hydrothermal carbonization and, consequently, template-free production of porous carbonaceous nanostructures. The formed nanoscale pore system has further been demonstrated to be uniform and ordered, showing in an optimized system, the development of a bimodal-like pore system.

研究分野：材料化学

キーワード：多孔質カーボン 糖 水熱合成 規則細孔 ナノ構造 テンプレートフリー 糖型両親媒性分子 in-situ分光分析

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、研究者個人に帰属されます。

## 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、リチウムイオン電池の負極材や炭素繊維等、素材産業界において近年大きな存在感を示している。またカーボンナノチューブやグラフェンは、特異な電子特性を利用したエレクトロニクス等の先端分野における応用が図られている。こうしたカーボン材料の細孔空間や界面の性質は、実用において大きな鍵を握っており、用途に応じた形状かつスケールの細孔空間を付与し、それを自在に制御する方法論を開発しなければならない。

これらカーボン系材料はこれまで、アセチレン等の炭化水素ガスやフェノール系樹脂を原料とした高温手法により主に作り出されており、合成には化石燃料由来の資源を必要とする他、エネルギーを多く消費するという課題があった。

これに対し 2000 年代、比較的低温の水熱環境下において、糖を原料としその重縮合反応を利用するカーボン材料の新しい合成手法が開発され注目された(以下、水熱合成と呼ぶ)。さらに通常、生成するカーボン粒子は明確な細孔空間を持たないが、本水熱合成に界面活性剤ミセルやコロイド粒子を“鋳型”として用いるテンプレート法を組み合わせることで、ナノ細孔のサイズや形、配列、連結性等の特性が均一に制御された多孔質カーボン材料が合成できるようになった。これにより、細孔空間を利用した触媒担体等としての材料の応用研究が展開されつつある。

しかしながら、水熱合成を含めこれまでのカーボン系材料合成においては、細孔空間の付与やその制御は、トライアンドエラーに基づく実験的・経験的な知見に大きく依存しており、原料そのものの化学構造の制御による多孔化はあまり注目されてこなかった。手法によっては炭素化反応のメカニズムについても大きくは理解が進んでおらず、このためナノ細孔特性の制御性や制御の幅には限りがあった。さらにテンプレート法によると、細孔形成には過剰のテンプレート剤の添加が必要であるという欠点があった。

このような背景から、原料の化学構造や炭素化過程制御の視点に基づいて、狙った構造の多孔質カーボンを精度よく得ること、かつそうした多孔質カーボン合成を本水熱合成法に代表される再生可能資源を原料とした省エネルギー型的手法により実現することが求められていた。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、糖を原料としたカーボン水熱合成に焦点を当て、糖の水熱下の炭素化過程における化学構造変化を追跡するとともに、糖分子を誘導するなど原料分子構造を制御することにより、水熱環境下におけるナノレベルの規則構造形成および多孔化を誘発・制御することを試みた。これにより、規則性多孔質カーボンを、細孔構造を制御しながらかつ省エネルギーな方法で簡便に作り出すことを目的とした。具体的には、糖誘導体、特にそれ自身に界面活性を有し規則構造の自発的な形成がのぞめる糖型両親媒性分子を合成し、それらを用いて多孔質カーボンをテンプレートフリーで合成すること、および糖および糖型両親媒性分子について、それぞれの炭素化過程を、*in-situ* 分光法等の独自のアプローチにより追跡し、水熱合成における炭素化メカニズムに迫ることを目的として研究を遂行した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 糖型両親媒性分子の合成

糖分子がヒドロキシル(OH)基を基点としてアルキル基により修飾され、分子内に糖からなる親水部とアルキル基からなる疎水部を併せ持った化学構造を有する糖型両親媒性分子の合成を、各種縮合剤や触媒を利用して試みた。得られた粗生成物を分離・精製して、糖の種類とアルキル置換数の異なる複数の糖型両親媒性分子を調製した。

#### (2) 炭素化挙動の追跡

糖型両親媒性分子と未修飾の糖それぞれに対し、実際のカーボン水熱合成時の条件を再現し、その状態で溶液のスペクトルを核磁気共鳴分光により時間分解で測定した(*in-situ* NMR 測定)。これによりそれぞれの糖の炭素化挙動のその場追跡を試みるとともに、両者の挙動を比較検討した。

#### (3) 水熱合成

(1)で合成された糖型両親媒性分子および市販の糖型両親媒性分子を原料として用いて、カーボンの水熱合成を行った。それぞれの原料から得られるカーボン構造を明らかにし、さらに(2)で得られる炭素化挙動に関する知見を活用しながら、多孔質カーボンを得ることを目指した。

### 4. 研究成果

(1)単糖、二糖、および三糖に対し、有機溶媒中でのラウリン酸メチルエステルを用いたエステル交換反応をはじめとする各種縮合剤または触媒を利用した有機合成により、化学誘導を行った。反応生成物の化学構造および組成をプロトン(<sup>1</sup>H)およびカーボン(<sup>13</sup>C)核磁気共鳴(NMR)分光法および質量分析を用いて解析した結果、それぞれの糖にアルキル基(ラウリル基)がエステル結合を介して連結された糖型両親媒性分子すなわち糖ラウリン酸エステルが得られたことが確かめられた。さらに、液相クロマトグラフィーによりアルキル置換数に応じた分離を試み、一から複数置換数に分離された。

(2)*in-situ* <sup>1</sup>H NMR 測定による炭素化挙動の解析は、重水を溶媒とした水熱条件下において、糖および糖型両親媒性分子の化学構造変化を追跡することにより行った。特に、二糖のスクロースと、二糖のアルキルエステルであるスクロースラウリン酸エステルに焦点を当てた。まず未修飾のスクロースについて追跡したところ、反応初期に糖分子内の分解が進行し、6~7 時間後にかけて主要な中間体であるヒドロキシメチルフルフラール(HMF)が徐々に生成することが分かった。一方、同様に糖型両親媒性分子についても反応過程を追跡したところ、類似する分子内の分解挙

動が見られたものの、HMFの生成は、未修飾の糖に比べて同じ反応時間内においてはほとんど見られなかった。またそれ以降においては、スペクトルにゆがみが現れ測定は困難であった。この現象は、糖-アルキル間の結合(エステル結合)の分解が始まり、不溶性のアルキル化合物が解離することを間接的に示唆するものと考えられた。実際に、この時点での測定セルを目視観察したところ、系内にそれ以前には存在しなかった白色沈殿が生じていることが認められた。

以上の測定から、実際の水熱反応の初期過程は、糖の分子内の分解や脱水が関与する複雑な反応過程をたどることが示唆された。また、スクロースとスクロースラウリン酸エステルとの反応過程を比較した場合、HMFの生成速度は糖型両親媒性分子の場合に抑制されることが示唆され、したがって糖へのアルキル基の付与は、炭素化過程においてその速度を遅らせるものと考えられた。

(3)上記で得られた原料の炭素化過程に関する知見に加えて原料の水への溶解性等も考慮しながら、糖の種類やアルキル置換数の異なる(1)における合成物および市販品からなる複数種の糖型両親媒性分子を原料として、それぞれ原料の水熱処理によるカーボンの水熱合成を行った。生成した沈殿固体を水およびエタノールで洗浄した後、一晚乾燥させ目的とするカーボン粉体を得た。得られた粉体について、電子顕微鏡観察、X線小角散乱測定、および窒素吸着測定により、その細孔構造を評価した。

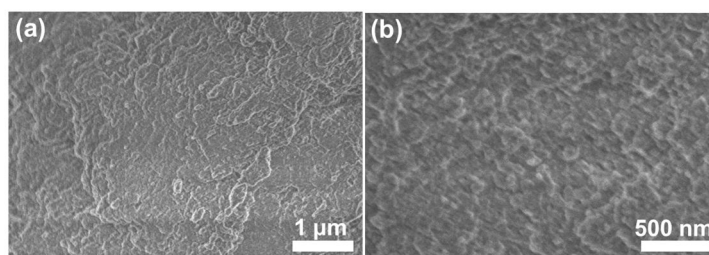


図1. 得られた生成物の走査型電子顕微鏡像

その結果、糖部分が単糖または二糖からなり、アルキル置換数の小さい原料を用いた場合、数~数十マイクロメートルの大きさの粒子が生成し、粒子内部に数十nm程度の幅で繰り返される秩序構造が存在する様子が電子顕微鏡により観察された(図1、aおよびbは異なる倍率で撮影された観察像である)。ナノ構造規則性を調べる目的で行ったX線小角散乱測定においては、明確なピークは見られずその理由はまだ明らかではないが、考えられる要因の一つとして、形成される秩序構造の配向性は厳密ではなく、歪み等を伴いながら緩やかに秩序性を示していることが考えられる。

最適化された系においては、図2aに示す共連続様の秩序構造が形成され、図2bに示す窒素吸着測定から $0.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ に及ぶ細孔容量と20 nm程度の比較的均一な細孔径を有することが分かった。これは、水熱環境下において原料分子が両親媒的性質に由来して自己組織化し、さらに疎水基が自発的に解離していくというナノ細孔構造形成シナリオに基づいていると推測される。さらに、置換数の大きいものを原料とした場合、 $<100 \text{ nm}$ の厚さの膜状形態の積層からなるカーボン質生成物が得られた。

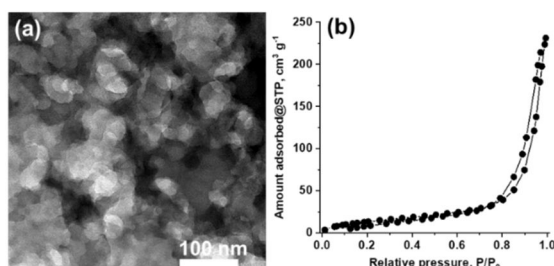


図2. 得られた生成物の(a)透過型電子顕微鏡像と(b)窒素吸着等温線

以上のように本研究においては、従来のテンプレート剤の添加を必要とせず、原料分子の両親媒的性質を利用したテンプレートフリーの多孔質カーボンの合成ができたと言える。さらに、*in-situ*分光分析により、糖の炭素化反応の初期過程の化学構造変化に関する新しい知見が得られたとともに、ナノ構造形成を炭素化過程解析の観点から理解することに挑戦したと言える。本研究の結果は、糖やアルキル置換数の制御によりナノ構造が自在に制御できる可能性を示しており、本研究の方法は再生可能資源を原料とし、省エネルギーで簡便かつ構造制御の比較的容易な新しい多孔質カーボン合成方法として今後発展していくことが期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kubo Shiori, Endo Akira, Yamazaki Shin-ichi	4. 巻 6
2. 論文標題 Coral-like hierarchical carbon nanoarchitectures loaded with Rh- and Co-porphyrins as high-efficiency electrodes: effect of pore morphology on CO oxidation and oxygen reduction performance	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 20044 ~ 20055
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8TA05897K	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2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Shiori Kubo, Akira Endo, Tomohiro Imura, Shin-ichi Yamazaki
2. 発表標題 Hierarchical coral-like carbon nanoarchitectures as versatile porous supports for metalloporphyrin electrocatalysts
3. 学会等名 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 久保 史織, 山崎 眞一, 遠藤 明, 井村 知弘
2. 発表標題 カーボン多孔体の構造制御と金属ポルフィリン担持型電極反応における性能向上
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019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
---------------------------	-----------------------	----