

《 解 説 》

糖を原料とした水熱手法による
多孔質カーボンの合成とナノ構造制御

久保史織

果糖やブドウ糖を炭素源とし、水熱手法を利用した多孔質カーボンの合成とナノ構造制御について解説する。水溶媒中での糖の炭素ネットワーク形成過程において、ハードおよびソフトテンプレート法を適用することで、炭素材料に制御された細孔空間を付与することができる。

ハードテンプレート法は、予め合成した無機多孔体の細孔を鋳型とするものであり、その空間内での炭素化と、それに続く無機部の除去過程によりなる。この場合、表面官能基に富む多孔質カーボンが得られるが、構造は無機テンプレートに直接的に依存するため、細孔特性の制御は容易ではない。

一方ソフトテンプレート法は、両親媒性ポリマー等のテンプレートの、水熱条件下における構造のその場形成に基づくため、細孔特性の制御が比較的容易である。テンプレートとしてブロック共重合体を用いることにより、規則ナノ構造を有する多孔質カーボンが合成できる。さらにコロイド粒子の併用により、構造が階層化でき、最大で比表面積 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ または細孔容量 $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ に達する、マイクロメソマクロ三元細孔を有する多孔質カーボンが得られる。ここでは水熱条件の変化により、細孔径や細孔壁厚等の細孔特性の制御も可能である。

キーワード：多孔質カーボン、糖、水熱合成、テンプレート法、規則構造、階層構造、マイクロメソマクロ三元細孔、ナノ構造制御、表面官能基

1. はじめに

炭素繊維強化プラスチック (CFRP: Carbon Fiber-Reinforced Plastics) や¹⁾ リチウムイオン電池の負極等²⁾、炭素材料は近年産業界で大きな役割を果たしつつある。CFRPは通常ポリアクリロニトリルを原料として得られ、軽量性および優れた強度と弾性率とを特長とする。エレクトロニクス等の先端分野においても炭素材料の応用が図られており、カーボンナノチューブ等の有する特異なナノ空間と電子状態を利用した応用が期待される。

上述の二次電池や電気化学キャパシタをはじめとする蓄電デバイスとしての炭素材料の利用においては、高容量化や充放電の高速化等による性能の向上が求められており、そこでは炭素材料の多孔化や表面特性の制御が一つの鍵となる^{3,4)}。また当研究室

では、吸着・分離分野において、易脱着性や高選択性等を利用した省エネ・高効率な吸着・分離プロセスの開発を行っており、材料の多孔化や表面特性の制御の重要性を吸着・分離の観点から提唱している^{5,6)}。

特に多孔化においては、上記分野における性能の向上や技術の高度化のニーズを満たすために、比表面積や細孔容量といった基礎的な細孔特性に優れるだけでなく、細孔の形状や連結性、充填密度、細孔壁の厚み、およびそれらの均一性や階層性といった特性がナノレベルで高度に制御された多孔質カーボンを得ることが求められる。

水熱手法は、2000年代初頭に開発された比較的低温（通常 250°C 以下）の水溶媒中での、糖あるいはバイオマスを原料とした炭素材料の新しい合成手法である（英語では、“Hydrothermal Carbonization” と呼ばれる⁷⁻¹¹⁾。表面官能基に富んだユニークな表面特性を有する炭素材料が、再生可能資源からエネルギー消費の少ない方法で得られる合成手法であり、電気化学や吸着・分離分野をはじめとする産業分野への応用に向けた、材料への機能付与が期待さ

受理日：2017年9月19日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門

E-mail: kubo-shiori@aist.go.jp

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

れる。

本稿では水熱手法で合成される炭素材料に注目し、本材料への制御された細孔空間の付与による多孔質カーボンの合成と、得られる材料の細孔特性およびその制御方法について、筆者らの研究成果を中心に解説する。

2. カーボンの多孔化手法と水熱手法

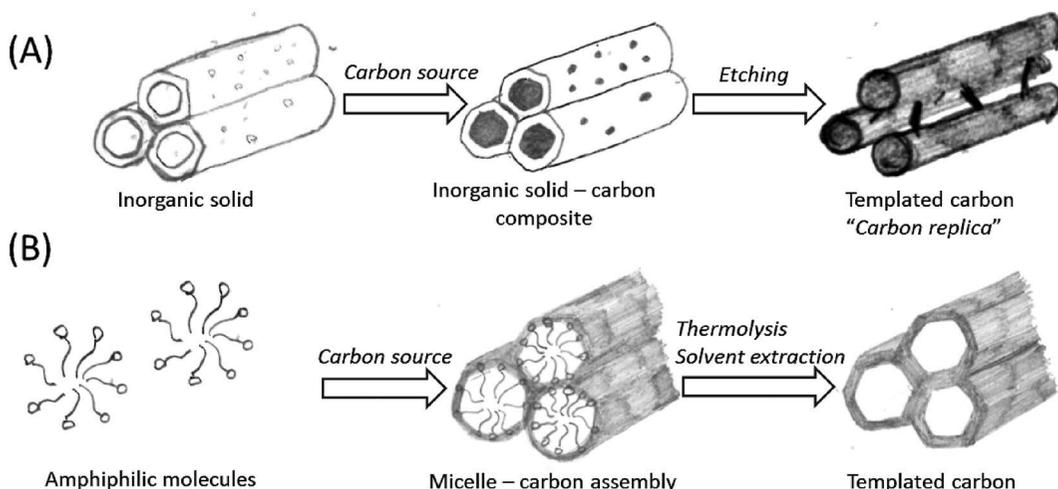
細孔特性の高度に制御された多孔質材料を得るための強力な手法の一つが、テンプレート法である。テンプレート法はハードテンプレート法とソフトテンプレート法の二手法に大別される (Scheme 1)。多孔質カーボン合成におけるハードテンプレート法では、まず予め合成した無機多孔体の細孔内に原料 (炭素源) が含浸される。次に、熱処理等により原料を炭素化させることにより、無機多孔体-カーボン複合体が形成される。その後、強酸または強塩基によるエッチング処理により、複合体から無機部分を選択的に溶解除去することにより、多孔質カーボンが得られる (Scheme 1(A))。ハードテンプレート法で得られる多孔質カーボンは、無機テンプレート細孔構造を型取った構造を有することから、カーボンレプリカとも呼ばれる。

ソフトテンプレート法では一般に、界面活性剤や両親媒性ポリマー等の“柔らかな”分子の集合体と炭素源との相互作用が構造形成に利用される。テンプレートとの相互作用存在下で炭素化が進行し、分

子集合体とカーボンとの複合体が形成される。この複合体から、熱処理や溶媒抽出によりテンプレートが選択的に除去されることにより、多孔質カーボンが得られる (Scheme 1(B))。ソフトテンプレート法はミセルや液晶等の集合体構造を、カーボンの細孔形状にそのまま反映させられることが特徴である。

テンプレート法による多孔質カーボン合成の初期の一例は、Knoxらの、メソポーラスシリカビーズをテンプレートとしたメソポーラスカーボンの合成である¹²⁾。Knoxらは、フェノールとヘキサミンの溶融物のシリカ細孔内への含浸、および塩基でのエッチングによるシリカ除去により、比表面積 $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ のメソポーラスカーボンビーズを合成した。さらに、本ビーズを液相クロマトグラフィーの担体として利用し、ODS (Octadecyl-Silica) カラムと分離特性を比較している。これ以降、MCM-41やSBA-15を代表とする規則性メソポーラスシリカの開発等の影響も受けて、これらのより高度に制御された細孔構造を有する無機多孔体がテンプレートとして利用され、細孔径等の均一性の高い多孔質カーボンが合成されている¹³⁻¹⁵⁾。

さらに、ブロック共重合体とフェノール-ホルムアルデヒド¹⁶⁾、レゾルシノール-ホルムアルデヒド¹⁷⁾ またはフロログルシノール¹⁸⁾ との自己組織化を利用したソフトテンプレート法による多孔質カーボンの合成が発表された。これらは炭素材料に、両親



Scheme 1. Schematic representation of (A) hard templating method and (B) soft templating method.

媒性高分子の高次構造等に由来する高度に制御された細孔構造を付与した先駆的かつ重要な研究である。しかし、用いる炭素源や炭素化手法に起因して、得られる多孔質カーボンの表面は反応性に乏しく、表面の機能化や制御が難しいほか、疎水性が高く、例えば水相での応用の機会に限られるという欠点があった。また、枯渇性資源や、高温での熱処理を利用した資源・エネルギー消費の比較的高い方法であった。

一方、水熱手法は、糖類あるいはバイオマスを炭素源として利用した低温・水溶液中の比較的マイルドな条件で行われる炭素合成手法であり、含酸素表面官能基に富む炭素材料が得られる。非化石燃料由来の原料を使用し、かつ比較的エネルギー消費の少ない合成手法である。

例えばBergiusらは、石炭の液化をはじめとする高圧下での化学反応の発展に貢献し、1931年にノーベル化学賞を受賞しているが、その中では、泥炭(ピート)を原料とした高圧下における水素合成に関する研究も行われている。水素生成時の副生物として、天然石炭に組成の類似する炭素様物質が見出されており、この知見を元に、水熱手法によりセルロースから炭素様物質が得られた¹⁹⁾。

本炭素合成手法は、2000年代初頭に炭素材料の新しい合成手法として再び注目された⁷⁻¹¹⁾。また、炭素循環サイクルへの水熱合成の導入により、二酸化炭素の固定源であるバイオマスを迅速に炭素に変換し、炭素固定過程を人工的に促進させることで、大気中二酸化炭素を削減する手段としても関心を集めている²⁰⁾。

水熱合成は、通常250℃以下の密閉条件下で水溶液を用いて行われ、その反応過程は以下の三つのステップに分けられると考えられている²¹⁾；

- ①脱水 (Dehydration)–主要中間体であるフルフラールまたはヒドロキシメチルフルフラールの生成
- ②重合 (Polymerization)–アルドール縮合等の多様な縮合および重合反応によるポリフランを主骨格とする炭素ネットワークの形成
- ③炭素化 (Carbonization)–分子間脱水等を伴ったさらなる分子間・分子内縮合

上記①から③よりなるとされるステップを経て、炭素粒子が生成する。その生成機構は、飽和溶解度

以上での核生成と、水溶液中のモノマー消費による核成長からなるLa Merモデルに従うと考えられている²²⁾。

さらに重合過程は、界面が親水基で保護されながら進行する乳重合と推測される。その結果、ポリフランが炭素-炭素結合等で架橋された構造の主鎖骨格からなり、その末端に含酸素官能基を有するとされる炭素ネットワークが形成され、炭素リッチの中心部と含酸素官能基リッチの表面からなる単分散炭素マイクロ粒子が得られる。

例えば、1Mのグルコース(ブドウ糖)水溶液を180℃で10時間加熱処理すると、直径約1.5 μmの単分散球状粒子が得られ、その表面には、C=Oや-OH等の官能基が存在する⁸⁾。この特性は、炭素粒子表面の、機能性分子による化学修飾等による更なる機能化に有利である。また、水熱合成で生成した炭素骨格は、不活性雰囲気下での焼成により芳香族化がさらに進行し、例えば900℃付近以上での焼成後に得られる炭素材料は電気伝導性を帯びる。

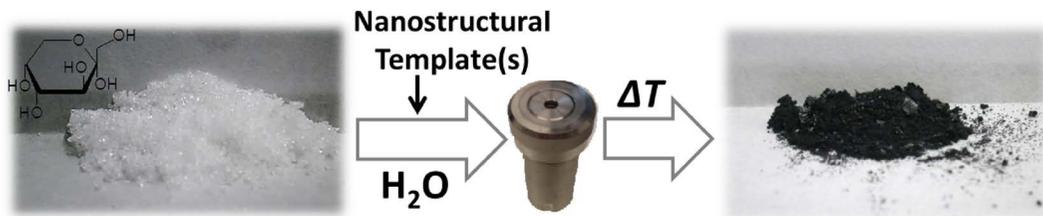
しかしながら、得られる球状粒子の内部には炭素ネットワークが密に発達していると考えられ、実際に、得られる炭素材料の細孔特性は限られる。よって、前述の吸着・分離や電気化学分野をはじめとする種々の応用分野に適用できる炭素材料へと展開するためには、本材料に制御された細孔空間を付与し、細孔径および形状や細孔の壁厚等が、高度に制御された細孔特性を有する多孔質カーボンを得ることが必須である。

そこで筆者らは、水熱手法へのテンプレート法の適用により、表面官能基を有しかつその細孔特性が高度に制御された多孔質カーボンを合成することを目指した(Scheme 2)。以下、糖を炭素源とし、水熱手法を利用した多孔質カーボンの合成を、それぞれハードテンプレート法、ソフトテンプレート法、および二種のテンプレートを同時に用いて行われるデュアルテンプレート法を適用した三つの系に分けて、合成方法と得られる多孔質カーボンの構造およびその制御について解説する。

3. 水熱手法を利用した多孔質カーボンの合成

3.1. 水熱-ハードテンプレート法

ハードテンプレート法では、シリカやアルミナ等の無機多孔体がテンプレートとして使用される²³⁾。



Scheme 2. Schematic representation of synthesis by templating-hydrothermal carbonization route.

テンプレートの細孔内に炭素源または中間体を浸漬させ、後にテンプレートを酸または塩基エッチングで除去する方法により行われる。水熱手法で形成される炭素骨格は、耐酸性・塩基性を有するため、エッチング処理後も炭素骨格は維持される。

ハードテンプレート法による多孔質カーボンの水熱合成における最初の例は、Titiriciらによる、多孔質シリカをテンプレートとしたメソポーラスカーボンの合成である²⁴⁾。そこではまず、水熱条件下におけるハードテンプレート法成功の鍵は、浸漬過程においてテンプレート表面と炭素源や中間体との極性を最適化させること、そしてそれにより、熱力学および濡れ性の観点から炭素源や中間体の浸漬を促進させることである、と仮説が立てられた。これは、両者の極性が合致しない場合には浸漬が十分に進行せず、テンプレートの細孔構造が上手く転写されない、ということの意味している。そこでまず、シリカの表面特性を親水のから疎水的へと段階的に変化させ、それに対する細孔充填の度合いが検証された。

それによると、親水性表面を有するシリカ細孔内へは、炭素源であるグルコースが浸漬するが、中間体（フルフラール）の生成に伴い、中間体がシリカ細孔内を離れ、細孔外で球状マイクロ粒子を形成することが分かった。一方、トリメチルクロロシランを用い、表面シラノール基の約半分をメチル化し、シリカ表面を疎水化すると、浸漬の度合いは向上したが、粒子の表面近傍のみまでしか浸漬せず、その結果シリカ除去後は炭素中空粒子が生成した。

最適な細孔充填は、800°Cでの焼成により表面シラノール基が脱ヒドロキシル化されたメソポーラスシリカビーズを用いた場合に達成されている。シラノール表面よりも疎水性が高く、一方でメチル化された表面よりは低い特徴を持つ表面である。180°C

での水熱条件下でシリカ細孔内にフルフラールを浸漬させることが可能であり、シリカ除去後には多孔質テクスチャが粒子内部まで発達したメソポーラスカーボンビーズが得られた。窒素吸着測定からメソ孔の存在が確認されている（Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積：200 m² g⁻¹、全細孔容量：0.32 cm³ g⁻¹、細孔径：4.5 nm）。さらに、X線光電子分光分析においてはC=OやC-OH結合に帰属されるピークが得られており、含酸素表面官能基の存在も確認された。

この原理を応用し、同じくTitiriciらにより、ハードテンプレート法による規則性多孔質カーボンの合成が実証されている。ここではSBA-15規則性メソポーラスシリカの表面を同様に脱ヒドロキシル化し、フルフラールをハニカム細孔内へ浸漬させることにより、SBA-15の有するナノ構造の転写が可能となった²⁵⁾。さらに、含酸素表面官能基を利用し、表面を3-クロロプロピルアミンを用いて化学修飾することにより、アミン系表面を有する多孔質カーボンを得ることに成功している。

また筆者らは、マクロポーラス陽極酸化アルミナメンブレンをテンプレートとして用い、水熱手法により均一なマクロ孔径を有するチューブ状多孔質カーボンを合成した²⁶⁾。ここでは、得られた多孔質カーボンの表面を熱応答性ポリマーで化学修飾することにより、チューブ状多孔質カーボン粒子の分散・凝集を温度変化で制御している。

3.2. 水熱-ソフトテンプレート法

前項のように、水熱手法にハードテンプレート法を適用することが可能であった。これらは糖から水熱手法で得られる炭素材料に制御された細孔空間を付与したバイオニ的な例であり、表面官能基を有する多孔質カーボンが得られる重要な合成手法である。一方、得られるカーボンの構造はテンプレート

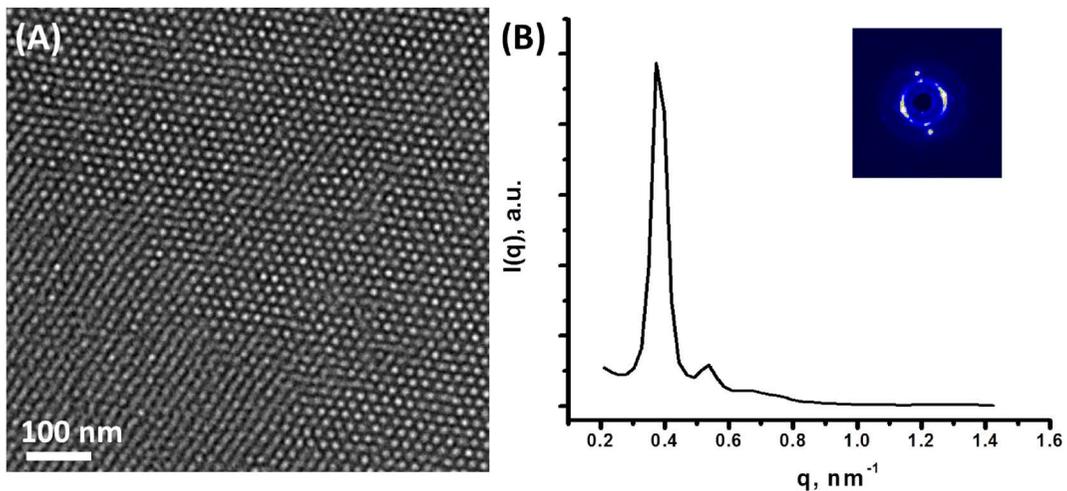


Fig. 1. (A) TEM micrograph and (B) Synchrotron SAXS pattern (inset; 2D scattering pattern) of as-synthesized block copolymer-carbon composite. Reprinted with permission from *Chemistry of Materials* 2011, 23 (22), 4882–4885. Copyright 2011 American Chemical Society.

無機多孔体に直接的に依存するため、細孔特性の制御は容易ではないと考えられる。また、得られる多孔質カーボンの細孔制御範囲も、無機テンプレート自体の細孔範囲に支配されると考えられる。さらに、無機テンプレートの合成、炭素源の浸漬・炭素化、およびテンプレート除去からなる多段階プロセスや原料・エネルギー消費型プロセス、強酸・強塩基を用いたエッチング処理が必要となることを考慮すると、材料合成プロセスの観点から、ハードテンプレート法は工業的な応用には必ずしも向かないと予想される。よって炭素材料に多様な細孔特性を付与するためには、無機テンプレートを用いない、より拡張性の高い合成手法の開発が求められる。

そこで、無機鑄型を用いないソフトテンプレート法による多孔質カーボンの水熱合成が、筆者らにより取り組まれた。ここではまず、ポリエチレンオキシド (PEO)-ポリプロピレンオキシド (PPO)-ポリエチレンオキシド (PEO) ブロック共重合体 (Pluronic[®] F127) と果糖との混合水溶液を、130℃で密閉加熱することにより、炭素と上記ブロック共重合体とよりなる複合体が合成された^{27,28)}。透過型電子顕微鏡により複合体粒子の内部構造を観察すると、大きさ約10 nmのドメインと厚さ約6 nmのドメインとが互いに規則的に並んでいる様子が認められた。それぞれブロック共重合体部分および炭素部

分と考えられ、ブロック共重合体が炭素源存在下において自己組織化することが示唆された (Fig. 1 (A))。

本複合体の規則構造は小角X線散乱法により解析された。本手法では、散乱したX線の強度分布パターンを解析することにより、ナノメートルレベルの規則構造における構造の周期や種類 (ヘキサゴナル、キュービック等) が分かる。例えば、周期 d の構造が θ 方向の散乱に起因するとき、散乱ベクトル $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (Braggの条件) に対して $d = 2\pi/q$ の関係がある。

得られた散乱パターンは規則構造に由来するBraggピークを有しており、ピークの q 値とその組み合わせからユニットセルパラメータ23.6 nmのキュービック相 $Im3m$ 構造と帰属された (Fig. 1 (B))。よって本複合体はキュービック規則構造を有することが分かった。

構造形成の鍵は、130℃という比較的低い水熱温度を用いること、および炭素源として果糖を選択することであった。水熱手法で広く用いられる180℃付近の温度では炭素化は速やかに進行するが、ブロック共重合体高次構造の安定性が低かった。一方130℃では、ブロック共重合体の高次構造の安定性が向上すると考えられる。ここで果糖は、他の糖炭素源と比較してより低温で脱水反応を起こすため、

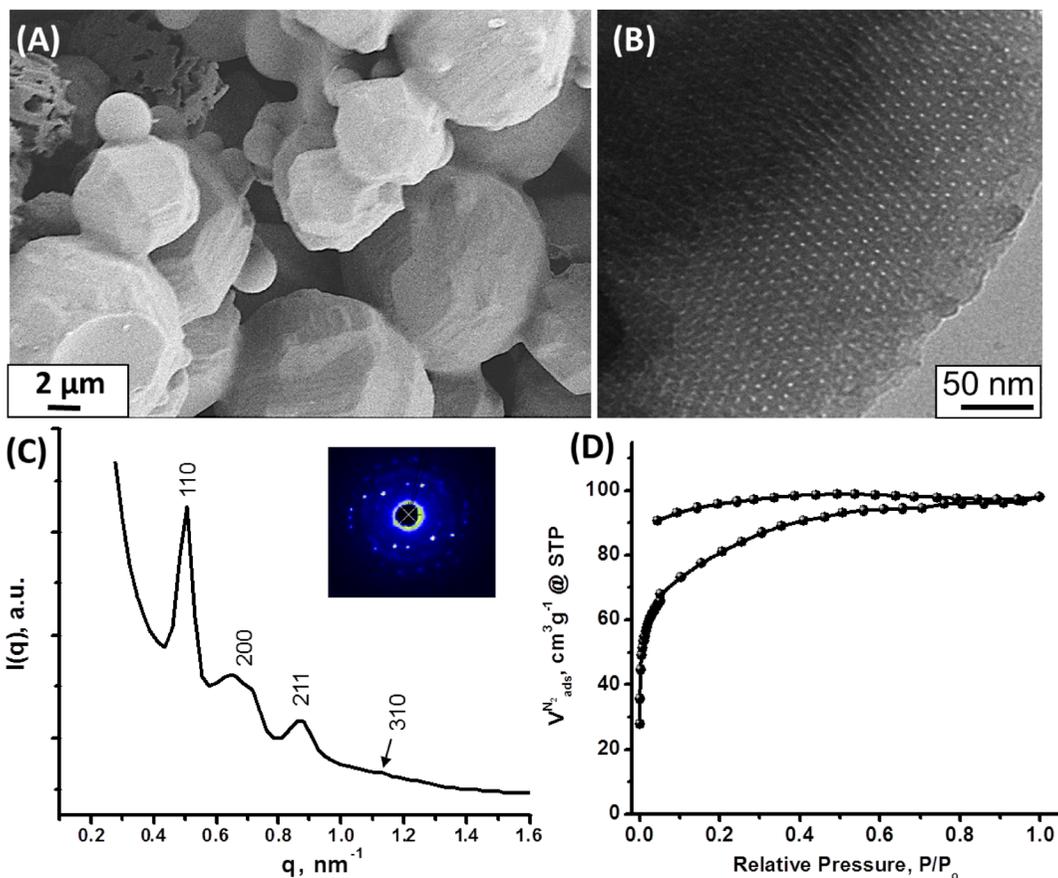


Fig. 2. (A) SEM, (B) TEM, (C) synchrotron SAXS pattern (inset; 2D scattering pattern) and (D) N_2 sorption isotherm of block copolymer-templated ordered carbon. Reprinted with permission from *Chemistry of Materials* 2011, 23 (22), 4882–4885. Copyright 2011 American Chemical Society.

炭素源として果糖を選択することで水熱条件下におけるブロック共重合体高次構造の転写が可能になった。

ブロック共重合体を熱分解除去するために行われる複合体の窒素雰囲気下、 550°C での焼成の後に得られる炭素粉末は、C: 82.6%, O: 14.2%, H: 3.2%の組成からなつた。本粉末は多面体粒子からなり (Fig. 2(A)), 透過型電子顕微鏡像から規則構造が保持されていることが確認されるが、炭素壁が比較的に厚いという特徴を持つ (約7~10 nm, Fig. 2(B))。小角X線散乱パターンにおいては、 q 値が大きくなる、すなわち高角側へのシフトが認められ (Fig. 2(C)), 規則構造の周期 d が減少していることが分かった (ユニットセルパラメータ 17.4 nm)。これは焼成中に起こる炭素ネットワークの縮合に伴い規則構造フ

レームワークが収縮するためと予想される。

焼成後の材料の窒素吸脱着等温線はI型に近い特性を示し、また低圧側でヒステリシスを生じた (Fig. 2(D))。これは、吸脱着過程において細孔構造の変化が生じたためと推測される。BET比表面積は $257\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 、全細孔容量は $0.14\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ であり、急冷固体密度汎関数理論 (Quenched Solid State Density Functional Theory, QSDFT) 法により算出される細孔分布曲線では0.9 nmに比較的鋭いピークと2 nm付近にブロードなピークが存在した。

規則性メソポーラスシリカの細孔は、合成系への有機助剤の添加により膨潤され得るが、本合成系においても合成溶液中にトリメチルベンゼンを添加すると、得られる規則構造の幅が広がることが観測された。粒子形状および規則構造が保たれていること

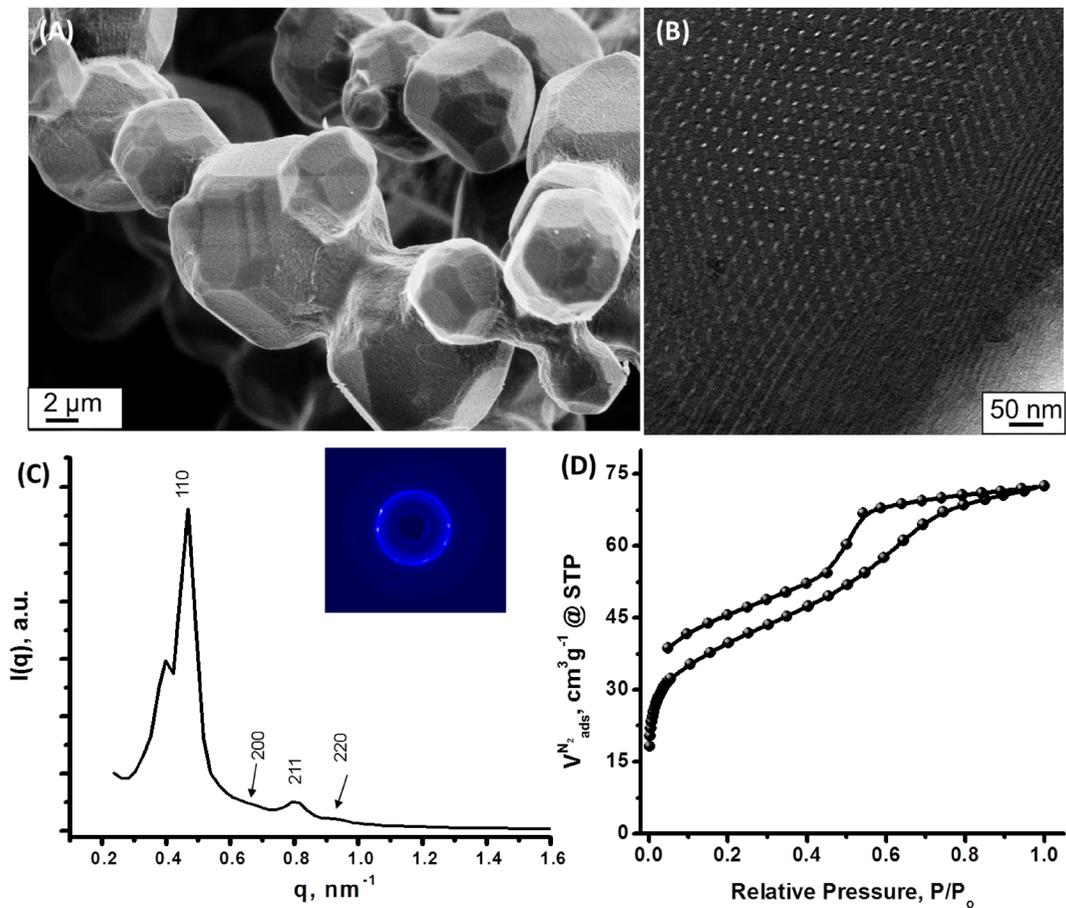


Fig. 3. (A) SEM, (B) TEM, (C) synchrotron SAXS pattern (inset; 2D scattering pattern) and (D) N_2 sorption isotherm of block copolymer-templated ordered carbon produced with the addition of pore swelling agent. Reprinted with permission from *Chemistry of Materials* 2011, 23 (22), 4882–4885. Copyright 2011 American Chemical Society.

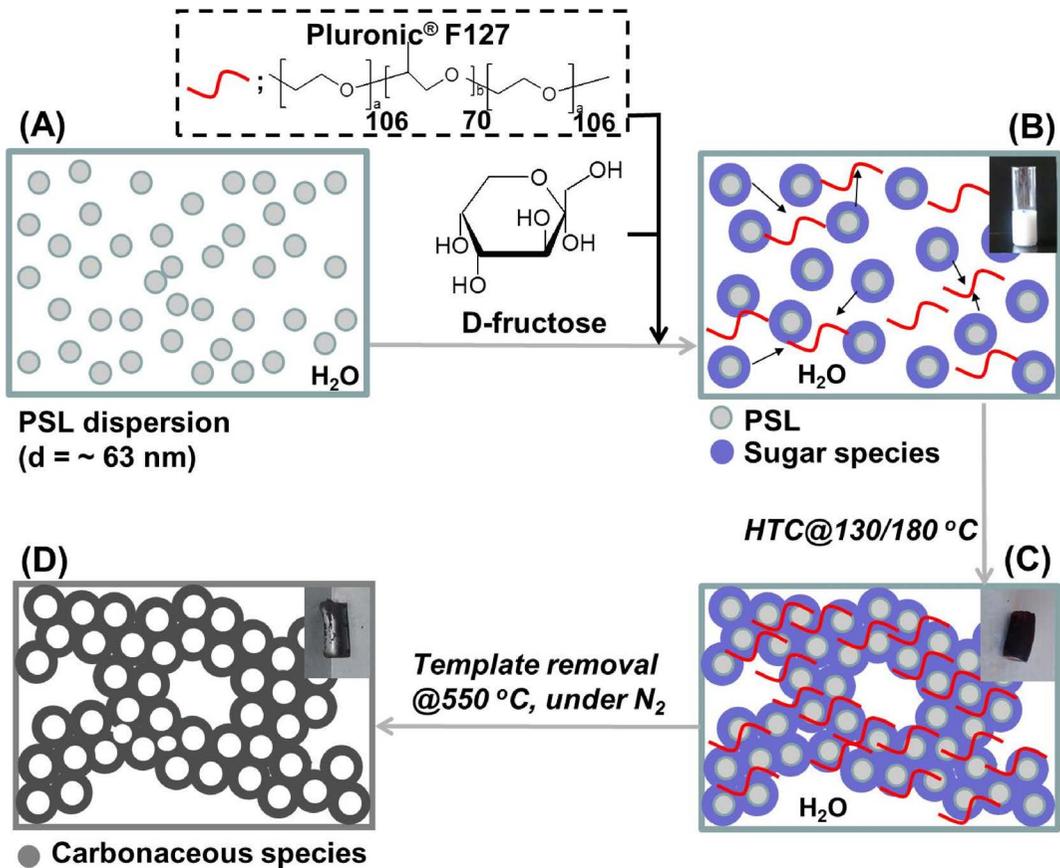
も電子顕微鏡観察およびX線小角散乱測定から確認された(ユニットセルパラメータが17.4 nmから18.9 nmに増大, Fig. 3(A)–(C))。窒素吸着等温線はIV型へのシフトが見られ (Fig. 3(D)), QSDFTによる細孔分布解析では, 1.0 nmの鋭いピークの他に4.0 nm付近に新しくピークが生じ, 細孔径の拡大が見られた。

ここで, 水溶液中での一般的なミセル形成およびミセル構造転写が水熱合成系に当てはまると仮定した場合, 初期段階ではブロック共重合体は親水PEO部を水相に向けてミセル形成をしていると考えられる。果糖分子は, PEO部とおそらく水素結合を介して親水部に配置され, 果糖からの炭素ネットワーク形成と, 後のテンプレート除去によりミセル

構造が転写された細孔が形成されると考えられる。さらに, 添加されたトリメチルベンゼンは, PPO部からなるミセル疎水部に配置され, 疎水部分の体積, すなわち細孔径の拡大に寄与すると考えられる。一方で, 果糖の脱水反応および重合の進行に伴い形成されるポリフランを主骨格としたネットワークは, 比較的疎水性であるため, 逆ミセル形成の可能性も無視できない。今後, 構造形成機構および転写機構の解明が進み, 構造制御の幅が広がることが期待される。

3.3. 水熱-デュアルテンプレート法

ソフトテンプレート法による多孔質カーボンの合成は, 複数の異なるテンプレートを同時に用いる



Scheme 3. Synthetic strategy for the fabrication of coral-like hierarchical, trimodal carbon monolith; Insets in B, C, and D correspond to optical photographs of synthesis solution, carbon monolith before template removal, and carbon monolith after template removal, respectively. Reprinted with permission from *Chemistry of Materials* 2013, 25 (23), 4781–4790. Copyright 2013 American Chemical Society.

デュアルテンプレート法に拡張され、これにより構造の階層化が可能になる。筆者らは、上記のブロック共重合体に加えて、有機コロイド粒子を第二のテンプレートとして用い、両者の水溶液中での安定性および分散性を制御することでマイクロメソマクロの三元細孔構造を有し、階層ナノ構造からなる多孔質カーボンモノリスの合成に成功した^{28, 29)}。

有機コロイドには、乳化重合により合成されヒドロキシ末端を有する直径63 nmのポリスチレンラテックス単分散粒子の水分散液が用いられた³⁰⁾。Scheme 3に合成スキームを示した。まず、上記ラテックス水分散液にブロック共重合体および炭素源である果糖を加える (Scheme(A)→(B))。この混合液を水熱処理して果糖を炭素化した後 (Scheme

(B)→(C))、窒素下での焼成によりテンプレートを熱分解除去することで階層ナノ構造多孔質カーボンモノリスを得る (Scheme(C)→(D))。水熱温度やテンプレート/炭素源濃度比等を変化させた種々の比較検討により、Scheme(B) から (C) に示す過程においてブロック共重合体が下記の三つの役割を同時に担っており、階層ナノ構造の形成に大きく寄与することが示唆された：

- ①コロイド粒子の凝集促進—粒子表面近傍に配置され、粒子同士の静電反発を妨げることにより、オパール構造の形成に寄与
- ②ミセル形成—逆オパール構造の細孔壁内におけるテクスチャ形成に寄与
- ③特異な相分離の誘発—水相と炭素リッチ相との

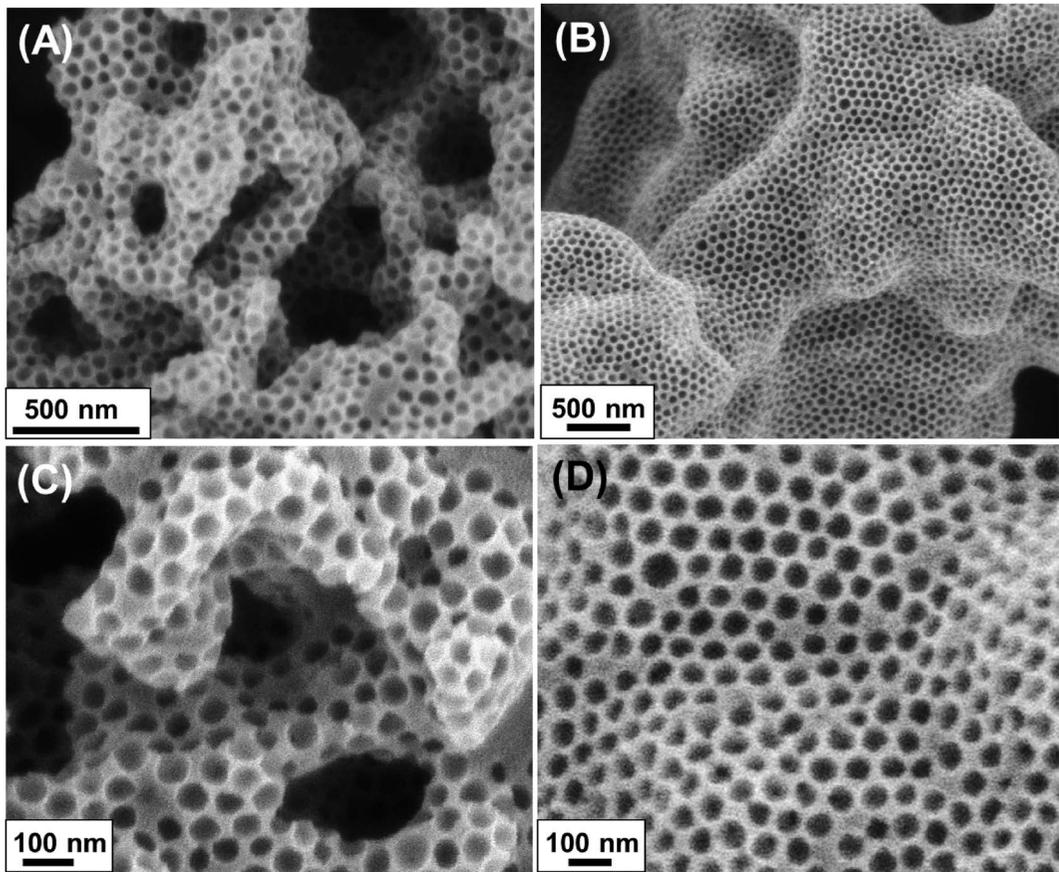


Fig. 4. SEM micrographs of a coral-like porous carbon monolith (A) and (C) $T_{\text{HTC}}_{130/550}$ and (B) and (D) $T_{\text{HTC}}_{180/550}$. Reprinted with permission from *Chemistry of Materials* 2013, 25 (23), 4781–4790. Copyright 2013 American Chemical Society.

両連続構造の形成に基づく、三次元幹状構造の形成に寄与

水熱合成は、 130°C と 180°C の異なる温度で行われた（それぞれの温度で得られた材料を $T_{\text{HTC}}_{130/550}$ および $T_{\text{HTC}}_{180/550}$ と呼ぶ）。どちらの場合も、水熱処理後のモノリス材料の窒素雰囲気下での熱分析において、ブロック共重合体とポリスチレンの熱分解に相当する重量減少（それぞれ $360\text{--}380^{\circ}\text{C}$ 付近および 420°C 付近）が見られることから、二種のテンプレートとも複合体に含まれていることが分かった。また、ポリスチレンの熱分解温度以上の温度において本複合体の焼成を行えば、二種のテンプレートを同時に熱分解除去できると考えられるため、テンプレート除去は 550°C の窒素下で行われた。

$T_{\text{HTC}}_{130/550}$ は、太さ $0.5\text{--}1\ \mu\text{m}$ の三次元に連なる炭素幹からなり、幹中に直径が約 $50\text{--}60\ \text{nm}$ の逆オパール構造様の細孔が存在することが観察された (Fig. 4(A) and (C))。 $T_{\text{HTC}}_{180/550}$ については、 $2\text{--}4\ \mu\text{m}$ の太さの三次元に連なる炭素幹中に、同様に直径が約 $50\text{--}60\ \text{nm}$ の逆オパール構造様の細孔が観察された (Fig. 4(B) and (D))。 $50\text{--}60\ \text{nm}$ の細孔径は、テンプレートポリスチレンの粒子径の大きさと良く一致することから、逆オパール様の細孔はポリスチレン粒子の抜けた跡であると考えられる。さらに、透過型電子顕微鏡により細孔壁を観察すると、 $T_{\text{HTC}}_{130/550}$ には、細孔壁内にさらに数ナノメートルレベルのテクスチャが観察された (Fig. 5(A))。一方、 $T_{\text{HTC}}_{180/550}$ ではこうしたテクスチャは見られず、 $50\text{--}60\ \text{nm}$ の細孔がより密に充填されていた

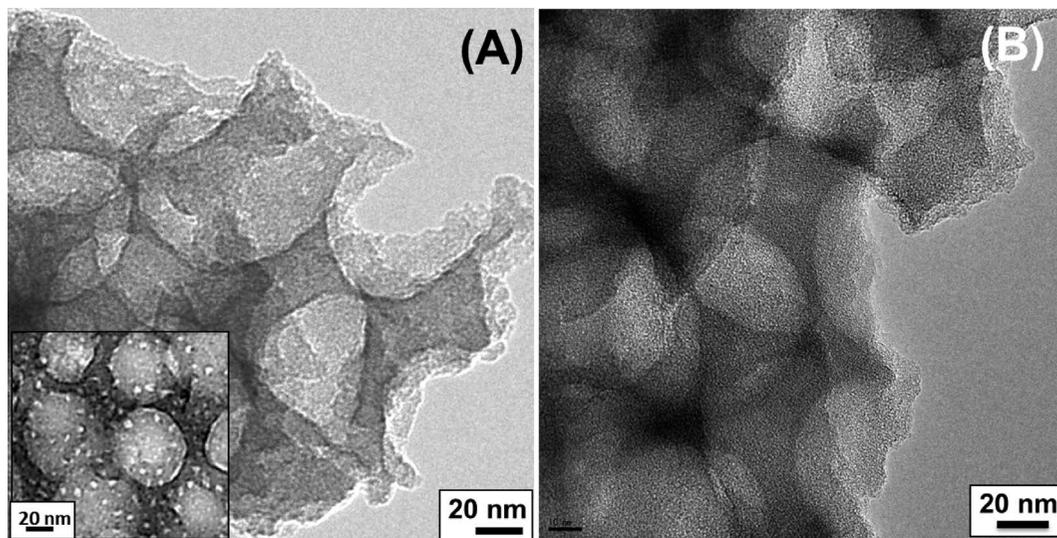


Fig. 5. TEM micrographs of the coral-like trimodal carbon monolith (A) $T_{HTC_130/550}$ and (B) $T_{HTC_180/550}$. Reprinted with permission from *Chemistry of Materials* 2013, 25 (23), 4781–4790. Copyright 2013 American Chemical Society.

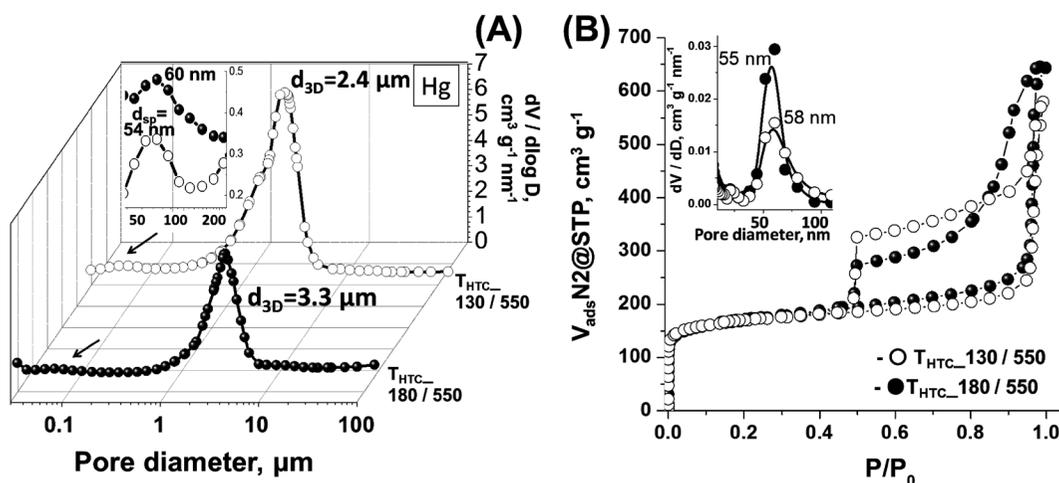


Fig. 6. (A) Hg intrusion pore size distribution (inset, enlarged pore size distributions of the range pointed by arrows) and (B) N_2 sorption isotherms (with inset showing BJH pore size distributions). Reprinted with permission from *Chemistry of Materials* 2013, 25 (23), 4781–4790. Copyright 2013 American Chemical Society.

(Fig. 5(B)).

このような細孔構造の違いは、上記のブロック共重合体の三つの役割について、その寄与の割合が水熱温度によって異なることに起因すると考えられる。これは水熱条件下でのソフトテンプレート法による多孔質カーボン合成においては、水熱合成パラメータの変化により細孔構造の制御が可能であることを示している。

水銀ポロシメトリーによる細孔特性評価では、 $T_{HTC_130/550}$ および $T_{HTC_180/550}$ について、それぞれ $2.4 \mu\text{m}$ および $3.3 \mu\text{m}$ に細孔分布のピークが現れ、三次元に連なるマクロ孔の幅がそれぞれ均一であり、かつ水熱温度により制御可能であることが分かった (Fig. 6(A))。計測された累積圧入容量は、それぞれ $4.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、 $2.34 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ であった。窒素吸着等温線にはIV型の特性が見られ、マイクロ孔およ

びメソ孔（もしくは小さなマクロ孔）が存在した（Fig. 6(B)）。 $T_{\text{HTC}}_{130/550}$ と $T_{\text{HTC}}_{180/550}$ のどちらも、全細孔容量（それぞれ $0.90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $1.00 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ）のそれぞれ73%および77%がメソサイズ以上の細孔の寄与からなる大きな細孔が優れた材料である。BET比表面積はそれぞれ $621 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $634 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と算出された。

Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法による細孔分布評価では、 $T_{\text{HTC}}_{130/550}$ および $T_{\text{HTC}}_{180/550}$ どちらの場合も約60 nmにピークが得られた。このことから、壁のテクスチャや三次元連続孔の幅が制御されながら、逆オパール様構造は保持されていることが言える。X線光電子分光分析では、C-O-やC=O結合に帰属されるピークが得られ、含酸素表面官能基が存在していることが確認された。本逆オパール構造は、窒素雰囲気下における900°Cでの熱処理後も維持された。130°Cでの水熱合成の後に、900°Cでの熱処理を行うことによって電気伝導性を付与された材料は、BET比表面積 $823 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ および全細孔容量 $0.93 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ を有した。得られた材料は、均一な細孔を有する電極材料としての応用が期待される。

4. おわりに

果糖やブドウ糖を炭素源とし、水熱手法を利用した多孔質カーボンの合成について解説した。テンプレートと炭素源との濡れ性の制御や、水溶媒中でのテンプレートの高次構造形成や分散・凝集過程の制御により細孔特性の高度に制御された多孔質カーボンが得られ、その表面には含酸素官能基が存在した。特にソフトテンプレート法では、水熱条件の変化によって細孔径や壁厚/テクスチャ等の細孔特性が制御できた。

水媒体中での、糖とテンプレート界面との相互作用が織りなす複雑な高次構造を緻密に制御すれば、例えばキラル構造等、より興味深いナノ構造を有するナノ多孔質カーボンの合成が可能になると期待される。得られる材料については現在、制御された細孔空間を利用し燃料電池触媒担体として電気化学分野での応用が図られている。

本技術を、糖類の水熱化学を自在に扱ったシンプルで繊細な手法による多孔質カーボン合成へと展開して行きたい。挑戦的な課題であるが、将来の産業分野で活躍する新しい多孔質カーボンの創製や炭素

材料の新ジャンルの開拓に繋がると考える。

謝辞

本稿で紹介した研究を遂行するにあたり、産業技術総合研究所の多くの研究者およびドイツ・マックスプランク研究所のProf. Markus Antonietti, Prof. Maria-Magdalena Titirici および Dr. Robin J. Whiteをはじめとする数々の研究者に力添え頂いた。ここに感謝の意を表す。

文献

- 1) S. Chand, *J. Mater. Sci.*, **35**, 1303 (2000).
- 2) 小久見善八編著, “リチウム二次電池”, 株式会社オーム社 (2008).
- 3) N. A. Kaskhedikar, J. Maier, *Adv. Mater.*, **21**, 2664 (2009).
- 4) E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1774 (2007).
- 5) Y. Kamimura, M. Shimomura, A. Endo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **219**, 125 (2016).
- 6) S. Kataoka, Y. Takeuchi, A. Harada, M. Yamada, A. Endo, *Green Chem.*, **12**, 331 (2010).
- 7) Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, *Carbon*, **39**, 2211 (2001).
- 8) X. Sun, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 597 (2004).
- 9) X. Cui, M. Antonietti, *Small*, **2**, 756 (2006).
- 10) M-M. Titirici, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 103 (2010).
- 11) M-M. Titirici, *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes*, John Wiley & Sons, Ltd, UK (2013).
- 12) J. H. Knox, B. Kaur, G. R. Millward, *J. Chromatogr.*, **352**, 3 (1986).
- 13) J-S. Lee, S. H. Joo, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1156 (2002).
- 14) M. Choi, R. Ryoo, *Nat. Mater.*, **2**, 473 (2003).
- 15) T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.*, **9**, 609 (1997).
- 16) F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C. Yu, B. Yu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13508 (2005).
- 17) S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Chem. Commun.*, **0**, 2125 (2005).
- 18) C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5316 (2006).
- 19) F. Bergius, *Naturwissenschaften*, **16**, 1 (1928).
- 20) M-M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *New. J. Chem.*, **31**, 787 (2007).
- 21) N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M-M. Titirici, M. Antonietti, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 9644 (2009).
- 22) L. Yu, C. Falco, J. Weber, R. J. White, J. Y. Howe, M-M. Titirici, *Langmuir*, **28**, 12373 (2012).
- 23) S. Kubo, R. Demir-Cakan, L. Zhao, R. J. White, M-M. Titirici, *ChemSusChem*, **3**, 188 (2010).
- 24) M-M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1010 (2007).
- 25) M-M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Mater. Chem.*, **17**, 3412 (2007).

- 26) S. Kubo, I. Tan, R. J. White, M. Antonietti, M-M. Titirici, *Chem. Mater.*, **22**, 6590 (2010).
- 27) S. Kubo, R. J. White, N. Yoshizawa, M. Antonietti, M-M. Titirici, *Chem. Mater.*, **23**, 4882 (2011).
- 28) R. J. White, *Porous Carbon Materials from Sustainable Precursors*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge/UK (2015).
- 29) S. Kubo, R. J. White, K. Tauer, M-M. Titirici, *Chem. Mater.*, **25**, 4781 (2013).
- 30) K. Tauer, H. Mueller, *Colloid. Polym. Sci.*, **281**, 52 (2003).

Sugar-Derived Porous Carbonaceous Materials with Controlled Nanostructures *via* a Hydrothermal Route

Shiori Kubo

Research Institute for Chemical Process Technology,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

The synthesis of porous carbonaceous materials utilizing hydrothermal carbonization from sugar carbon precursors is discussed. Introduction of hard or soft templating during carbon network formation from sugar occurring under hydrothermal conditions allows for the introduction of well-defined porosity into the final carbonaceous materials.

In hard templating, infiltration of precursor / intermediate into the pores of an inorganic solid template under hydrothermal conditions and subsequent template removal yields a porous carbon replica with surface functionality-rich properties. However, rather direct relationship between the nanostructures of the template and replica and the resulting dependence of the final nanostructure on the nature of the pores of the parent inorganic solid can somewhat limit the possibilities for facile structural control.

In soft templating, assemblies of *e.g.*, amphiphilic polymers are used as a template, allowing *in-situ* nanostructuring. Porous carbons with ordered nanostructure can be produced using a block copolymer template, while parallel usage of block copolymer and a latex dispersion can lead to the formation of a hierarchical nanostructure with trimodal porosity exhibiting a surface area of up to $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ or pore volume of up to $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Through variation of hydrothermal synthesis parameters (*e.g.*, hydrothermal temperature), this approach allows for a degree of tuning of nanostructural properties such as pore size and pore wall thickness / texture.

Key words: Porous Carbon, Hydrothermal Carbonization, Sugar, Templating Method, Ordered / Hierarchical Nanostructure, Micro-Meso-Macro Trimodal Porosity, Nanostructural Control, Surface Functionality