

有機物を高機能カーボンへ —分子構造から読み解く炭素化の設計原理—

◆発表のポイント

- ・ 分子の官能基⁽¹⁾を変えることで、カーボンになるまでの反応経路と、得られるカーボンの構造を制御できることを示しました。
- ・ フェノール樹脂⁽²⁾のモデル分子を用い、炭素化⁽³⁾の仕組みを分子レベルで明らかにしました。
- ・ 未利用有機物を、吸着材や導電材などの高機能カーボンへ変換する資源循環の設計指針につながります。

岡山大学学術研究院先鋭研究領域（異分野基礎化学研究所）の仁科勇太卓越教授と京都大学大学院工学研究科化学理工学専攻の生越友樹教授らの研究グループは、フェノール樹脂のモデル分子として「ピラーアレーン⁽⁴⁾」を用い、分子の周囲に付ける官能基を変えるだけで、カーボンになるまでの反応経路と、できあがるカーボンの構造・機能が大きく変わることを明らかにしました。同じ分子骨格から、元の形を保った穴の多いカーボン、段階的に融合したシート状カーボン（層状カーボン）、いったん溶けて再構成されたシート状カーボンが生まれ、それぞれガス吸着や電気伝導に異なる特徴を示しました。これは、経験則に頼ることが多かった炭素化を、分子構造から設計するための新しい学理技術です。本成果は、学術誌「*Small*」に8月19日付で掲載されます。今後、フェノール樹脂、ピッチ、リグニン、廃プラスチック由来成分などを、有用な吸着材や導電材へ変換する資源循環技術の設計指針になることが期待されます。

◆研究者からのひとこと

炭素化は、同じ原料を加熱しても、少しの構造の違いでまったく異なるカーボンが生まれる、とても奥深い現象です。今回、分子の周りに付く官能基が、カーボンになるまでの道筋と、最終的な形や機能を左右することを見いだしました。これまで経験に頼ることの多かった炭素化を、将来は「目的のカーボンを作るためのレシピ」として設計できるようにしたいと考えています。廃プラスチックやバイオマスなど、これまで十分に活用されてこなかった有機資源を、役立つカーボン材料へ生まれ変わらせる研究につなげていきたいです。



仁科卓越教授

ピラーアレーンは、形や官能基を分子レベルで精密に設計できる環状分子です。今回、この特徴を生かすことで、分子のわずかな違いが炭素化の進み方や、最終的に得られるカーボンの構造と機能に大きく影響することを明らかにできました。超分子化学で培ってきた「分子を組み立て、形や性質を制御する」という考え方が、カーボン材料の設計にもつながったことをうれしく思います。今後は、分子設計の知見をフェノール樹脂やバイオマスなど、より身近で実用的な炭素資源へ広げ、資源循環に役立つ新しいカーボン材料の創出につなげたいと考えています。



生越教授

<現状>

カーボン材料は、電池、電子機器、吸着材、触媒など、私たちの暮らしを支えるさまざまな製品に使われています。これらの材料は、石油由来のピッチやフェノール樹脂、バイオマスなどの有機物を高温で加熱し、「炭素化」することで作られます。しかし、炭素化の途中では、分子の結合が切れたり、新しい結合ができたり、分子同士が集まったりする複雑な反応が連続して起こります。そのため、原料からどのような形や性質のカーボンが得られるかを事前に予測することは難しく、原

料の選び方や加熱条件の決定には、経験則に頼る部分が多く残されていました（図 1）。また、資源循環の観点からは、廃プラスチックやバイオマスなどの未利用有機物を、単に燃やして処分するのではなく、吸着材や導電材などの高付加価値なカーボン材料へ変換する技術が求められています。その実現には、「どのような分子構造なら、どのような過程で炭素化し、どのようなカーボンになるのか」という基本的な反応機構を明らかにし、設計指針を導き出す必要があります。

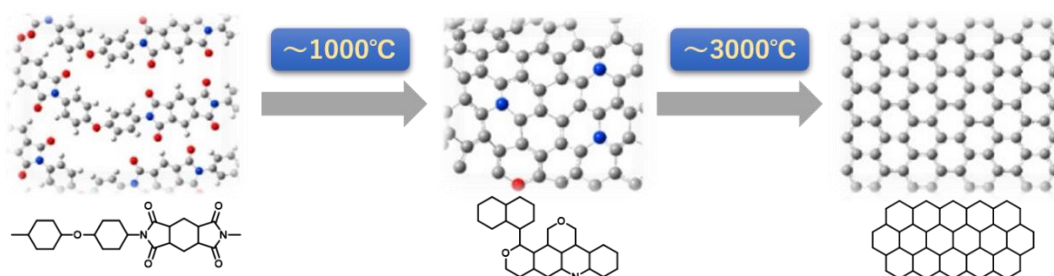


図 1. ポリマーの炭素化の例

そこで本研究では、汎用ポリマーの一つであるフェノール樹脂を分子レベルで単純化したモデルとして、形が明確で官能基を変えられる「ピラーアレーン」に着目しました。同じ基本骨格を持ちながら、周囲に付く官能基だけが異なる分子を比較することで、分子構造と炭素化の進み方、さらに得られるカーボンの形や機能との関係を明らかにすることを目指しました。

<研究成果の内容>

研究グループは、炭素化の仕組みを分子レベルで調べるため、形が明確なピラーアレーンをモデル物質として用いました。ピラーアレーンは、フェノール樹脂に似た基本骨格を持ち、分子の周囲の官能基だけを変えて比較できるため、原料分子の違いが炭素化に与える影響を調べるのに適しています。

本研究では、周囲にキノン（オキソ基）、ヒドロキシ基、エトキシ基を持つ 3 種類のピラーアレーンを用意し、窒素（N₂）雰囲気下で 900℃まで加熱しました。加熱中に発生するガスを分析する熱重量・質量分析（TG-MS）⁽⁵⁾や、赤外分光法（FT-IR）・固体核磁気共鳴法（固体 NMR）⁽⁶⁾などを組み合わせ、分子の結合が切れ、新しい炭素の骨格が形成される過程を追跡しました。その結果、官能基の違いによって、炭素化が次の 3 つの異なる道筋で進むことが分かりました。

キノン基を持つ分子では、300℃以下の比較的早い段階で分子同士の結合が形成され、原料の形が固定されました。そのため、元の形を保ちながら、非常に小さな孔を持つ多孔質カーボンが得られました。ヒドロキシ基を持つ分子では、結合の切断、脱水反応、炭素骨格の成長が温度の上昇とともに段階的に進みました。その間に分子同士がゆっくりと融合し、薄い層が重なったシート状のカーボンが形成されました。一方、エトキシ基を持つ分子は、炭素化が始まる前にいったん融解し、その後、狭い温度範囲で急速に反応しました。分子が動きやすい熔融状態を経ることで、元の形とは異なる大きなシート状カーボンへと再構成されました（図 2）。

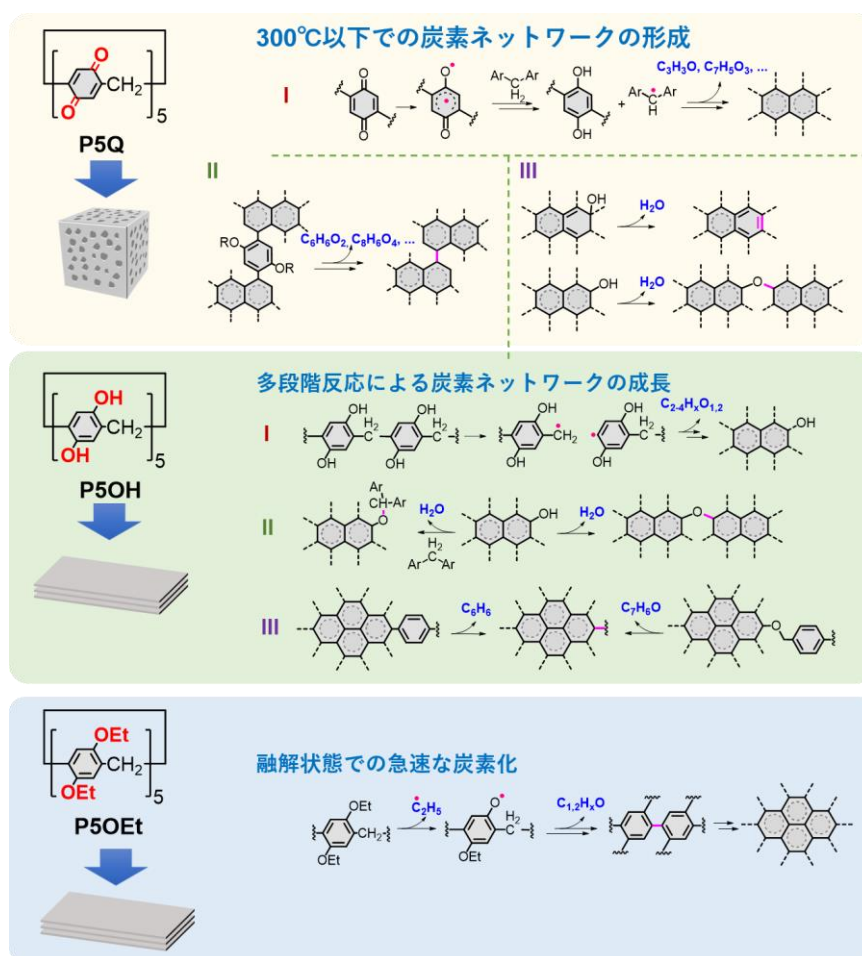


図 2. 各ピラーアレーンの炭素化挙動

得られたカーボンの性質も構造によって異なりました。早い段階で固定された多孔質カーボンはガスを吸着しやすく、2 種のシート状カーボンはいずれも電気を流しやすい性質を示しました。以上の結果から、原料分子の構造と集合状態を選ぶことで、炭素化の進み方を制御し、目的に応じた構造と機能を持つカーボン材料を作り分けられることが明らかになりました。

<社会的な意義>

本研究は、これまで経験則に頼る部分が大きかった炭素化について、原料分子の官能基から、反応の進み方や得られるカーボンの構造・機能を考えるための設計指針を示したものです。目的とするカーボン材料に適した原料構造をあらかじめ選べるようになれば、試行錯誤の削減や、製造条件の効率化につながると期待されます。

今回用いたピラーアレーンは、フェノール樹脂のモデル分子とみなすことができます。本研究で得られた知見は、将来的にフェノール樹脂やピッチに加え、リグニンなどのバイオマス由来物質、廃プラスチック由来成分を炭素材料へ変換する際の分子設計や前処理条件を考える手掛かりになります(図 3)。今後、さまざまな未利用有機物に本設計原理を広げることで、廃棄・焼却されていた炭素資源を、吸着材、導電材、電池材料などの高付加価値カーボンへ変換する「アップグレード型」の資源循環技術⁽⁷⁾につながることが期待されます。

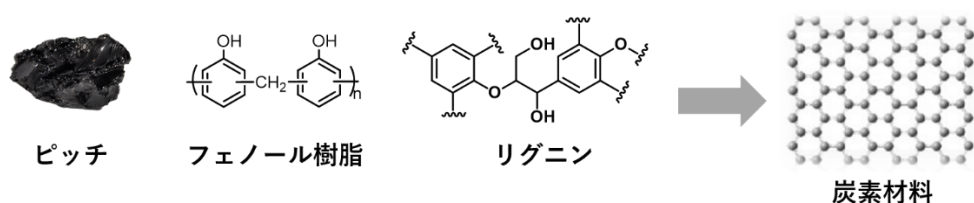


図 3. 多様な分子・物質の炭素化への展開

■論文情報

論文名：Divergent Carbonization of Pillar[5]arenes Produces Porous and Lamellar Carbon Architectures

掲載誌：Small

著者：Tan-Hao Shi, Chen-Yi Ma, Kentaro Ohkura, Riki Kato, Tsubasa Hatanaka, Shoma Hori, Hiroo Suzuki, Shunsuke Ohtani, Kenichi Kato, Yuta Nishina*, Tomoki Ogoshi*

DOI：10.1002/sml.75161

URL：https://doi.org/10.1002/sml.75161

■研究資金

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 CREST (JPMJCR24S6)、JSPS 科研費 (JP23KF0235、JP22H00334、JP24K21247) および文部科学省 世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI) の支援を受けて実施されました。

■補足・用語説明

(1) 官能基

分子の一部にあり、その分子がどのような化学反応を起こすかを左右する原子の集まりです。本研究では、同じ基本骨格を持つ分子にキノン基、ヒドロキシ基、エトキシ基という異なる官能基を導入し、炭素化の進み方を比較しました。

(2) フェノール樹脂

フェノール類とホルムアルデヒドなどから作られる耐熱性の高い樹脂です。加熱するとカーボンを多く残すため、炭素材料や炭素繊維複合材料の原料として利用されています。本研究のピラーアレーンは、フェノール樹脂型炭素源の反応を分子レベルで考えるためのモデルとして位置付けられます。

(3) 炭素化

有機物を、酸素が少ない環境などで加熱し、水素や酸素を含む成分を取り除きながら、炭素を主成分とする固体へ変える化学反応です。炭素化の途中では、分子の結合の切断、分子同士の結合、構造の組み替えなど、多くの反応が連続して起こります。

(4) ピラーアレーン

複数の芳香環が環状につながった、柱のような立体構造を持つ分子です。分子の形が明確で、周囲に付く官能基を変えやすいことから、分子構造と炭素化の関係を調べるモデル物質として利用できます。

(5) 熱重量・質量分析 (TG-MS)

試料を加熱したときの重さの変化と、同時に発生する気体の種類を調べる分析方法です。どの温度で分子の一部が外れ、どのような物質が放出されたかを知ることができます。

(6) 赤外分光法 (FT-IR)・固体核磁気共鳴法 (固体 NMR)

物質に含まれる化学結合や炭素原子の状態を調べる分析方法です。本研究では、加熱温度ごとに分子構造がどのように変化し、炭素骨格が形成されたかを追跡するために用いました。

(7) 「アップグレード型」の資源循環技術

廃棄物や未利用資源を、単に燃料や低価格の原料として再利用するのではなく、吸着材、導電材、電池材料など、より価値の高い材料に変換して利用する考え方です。