

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410212

研究課題名(和文)有機ナノ構造体の炭素変換に関する研究

研究課題名(英文)Research on conversions of organic nano-structures to carbon materials

研究代表者

木島 正志 (KIJIMA, Masashi)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：70177822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：有機ナノ構造体の炭素変換に関する研究として以下を行った。α-シクロデキストリンのナノからミクロンレベルの立方体結晶であるシクロデキストリンマイクロキューブを原料とし、炭素化前に化学ドーブあるいは架橋処理を行うことで、形態を維持維持した炭素変換を可能にし、ミクロ孔性炭素が得られることを見出した。ミセル化法を利用したヒドロキシエチルセルロースとリグニン複合マイクロ微粒子を調製し炭素変換することでミクロ、メソ、マクロ孔を持つ高比表面積な階層構造化炭素材料を得ることに成功した。セルロースの微粒子水熱炭を調製し、賦活と炭素化を行い高比表面積な階層構造化炭素材料を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Following organic nano-to-micro structures were prepared and converted to carbon materials. Cyclodextrin microcubes that were pre-treated with iodine or cross-linkers could be converted to microporous carbon materials with retaining the cubic shape by heating up to 900 at 1 degree/min under Ar. Micro-to-nano particles of hydroxyethylcellulose-lignin composites were prepared from the reverse micell alkaline solution by a precipitation method. The composite particles were converted to microporous carbons with meso-to macropores that had large surface area. Nano-to-micro spheres of hydrothermal carbons were prepared from cellulose dispersed in water at 220 degree in an autoclave. The hydrothermal carbon particles were activated by phosphoric acid at 450 degree and successively carbonized at 900 degree. After the treatments, hierarchical porous carbon materials with microporous surface and meso-to-macroporous spaces between the particles could be obtained.

研究分野：合成化学

キーワード：多孔性炭素 シクロデキストリン セルロース リグニン 水熱反応 電気化学キャパシタ 炭素化

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ構造を有する炭素材料は、現在、エネルギー有効利用最前線のキーマテリアルとして注目されている。エネルギーデバイスの高性能化のためには、いわゆるミクロ孔、メソ孔、マクロ孔として区別できるようなナノ～ミクロンレベルでの微細構造が高度に規定された炭素材料の開発が必要不可欠である。

ナノ構造を有する炭素材料の典型例として、多孔性炭素を挙げることができる。その代表例として、活性炭がある。活性炭には、賦活法の種類により数百～千  $\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに千を超え三千  $\text{m}^2/\text{g}$  に達するものがあり、さまざまなガス原子・分子、イオン、さらに色素などの大きな物質を吸着する用途がある。一般的に孔径等の厳密な制御は難しく、均一な孔は形成されない。一方、鑄型炭素はナノ構造が規定されているメソポーラスシリカやゼオライトを鑄型として用いて、内部に炭素化原料を挿入した後に炭素化を行い、その鑄型をとり除くことにより鑄型由来のナノ構造が逆転写されたナノ構造化炭素である。ナノ構造制御された炭素合成の優れた手法であるが大量合成は難しく、炭素化後、鑄型を取り除かなくてはならないという問題がある。現在ではソフトテンプレート法など応用範囲は広がっている。他に、孔の幅が狭いウルトラミクロ孔を持ちその大きさが制御された炭素薄膜の場合、気体選択透過性膜として応用することができる。このような分子篩性炭素膜は有機薄膜の熱分解法によって厳格に制限された条件のもとで作製される。粉末形状の分子篩性炭素も同様に熱分解法により調製される。

この中で、有機原料の加熱処理による炭化（熱分解炭素化）は昔からの炭素材料調製法の基本反応であるが、昨今、バイオマス資源を有効活用するうえでは特に注目される重要な手法となる。有機物の極めて複雑な熱分解過程を含む炭素化反応を解析・整理してナノ構造が規制された炭素の調製を可能にすることは炭素合成化学の観点からその学術的意義は高い。かつ本手法の確立は、製造コストを抑えて大量調製を可能にするなど産業発展への寄与が極めて大きい。

一般的に炭素化物のナノ形状組織やナノ構造は、原料や炭素化過程の中間体の堅固な特性に大きく依存する。通常熱可塑性樹脂では炭素化過程で熔融や軟化がおこり無孔質炭素が生成し、一方、熱硬化性樹脂では軟化されにくく固相炭素化が進行し、多孔質炭素を得ることができる。例えば、炭素-炭素三重結合を持つ共役系高分子の炭素化反応では、原料と炭素化中間体の骨格が非常に堅く固相炭素化が進行し、ミクロ孔主体の表面積の大きな多孔性炭素が得られる。

すなわち原料や炭素中間体の性質を制御できれば、熱分解炭素化法によりミクロ孔形成は可能になる。熱分解法により得られる炭

素化物は、表面賦活により得られる表面浸食型孔をもつ活性炭と異なり、均等な熱分解脱離と組織収縮が有機原料全般で起こるため、物質内部にまで均質孔（ナノ構造）が存在する特徴を持つ。

炭素化原料に対して適当な不融化处理を施すことも極めて重要な手法で、さまざまな有機原料がその形状や形態（木質材料の維管束形態、ファイバー、微粒子）を維持して炭素化物に変換されることはよく知られている。最近、ヨウ素による不融化处理によりポリアセチレン螺旋形態維持炭素 やカーボンマイクロキューブ などの特異形態をもつ炭素が報告された。形状・形態維持炭素化を実現するには原料の選択と炭素化条件などの厳しい設定を必要とする。しかし、これらの炭素は、形状・形態を維持しているが原材料の特異ナノ構造が必ずしも保持されているわけではない。炭素化過程では原料の多くの官能基や熱分解しやすい部分は切断されガス脱離し、その後、炭素の再結合化や芳香環化・縮合等がおこる。その結果、炭素化によって、有機ナノ構造体のナノ構造が明確に炭素化物に反映された例はほとんどないのが現状である。

### 2. 研究の目的

本研究は、いくつかの特徴ある有機ナノ構造体を設計合成し、その形状・構造維持・構造発展型の炭素化を行うことでさまざまなナノ構造化炭素を任意に設計合成する手法を開発することを目的とする。本研究の最大の特徴は、さまざまな種類の有機ナノ構造体を分子設計により任意に構築し、それぞれの有機構造体の特徴を反映した炭素化条件で炭素化することにより、特徴あるナノ構造炭素を調製することである。さらに炭素化・賦活・鑄型等の処理を組み合わせることによる階層構造を持つ精密ナノ構造化炭素の調製を可能にする。

### 3. 研究の方法

(1) 木質起源物質（セルロース誘導体（セルロースナノファイバー、水溶性セルロース等）、キシラン、リグニン類）のミセル法等による微粒子形成と微粒子遊離（沈殿）化、ならびそれらの形状維持炭素化を行う。微粒子集積により生じるナノ空間の利用。ファイバー、フィルム化も検討する。木質系物質、糖、有機ネットワーク物質、共役系高分子から微粒子、微結晶、棒・繊維、薄膜等の形状を有し、かつナノ構造を有する有機構造体を構築（合成）し、各物質に適した種々の条件で炭素化を行い、形状維持炭素化条件を検討し、実現する。

(2) 共役系高分子のミクロポーラスポリマー、共有結合性有機ネットワーク物質（COF）などの芳香族性ユニットから構成された多孔性ポリマーの合成と形状化を行う。これらは炭素含有量が多く炭素化に適する。結合力

が強く嵩高いマイクロポラスな共役系高分子 や比表面積が 3000 m<sup>2</sup>/g 以上のポリ(テトラフェニルメタン) を有機ナノ構造体として炭素化原料に用いる。その他、電解重合や酸化重合により容易に得られる形状化されたポリアニリンやポリピロール他さまざまなポラスポリマー 炭素化原料候補とする。

(3) ナノ構造化炭素調製時に i) 炭素化による多孔質化、ii) 賦活、iii) 鑄型、iv) 選択的付加脱離を利用してさらにナノ構造を進展させた炭素化物を合成開発し、物質評価を行う。

#### 4. 研究成果

(1) 木質系物質誘導体の一つであるヒドロキシエチルセルロース(HEC)は、水溶性で材料成形性が高く、熱分解炭素化によりセルロース誘導体の中では 18%程度の好収率で、また 100 m<sup>2</sup>/g 程度の表面積を持つ炭素化物に変換される比較的良好な炭素化原料である。これまでの研究で、セルロース-リグニン複合物の逆相ミセルを沈殿化することにより調製した微粒子を炭素化することで、粒子間空隙に由来するメソ~マクロ孔を持った多孔性炭素が得られることがわかってきた。そこで本研究では、HEC の優れた成形性を利用して逆相ミセル沈殿法によって均一な微粒子を作製し、不融過程を考慮して炭素化を行うことで、均質な孔性を持つ炭素の調製を試みた。

市販の HEC (ナカライテスク) または HEC と alkaline lignin (Lig) (東京化成) を蒸留水に溶解し、界面活性剤 sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) (ナカライテスク) と、chloroform を加えて攪拌することで、逆相ミセルを形成させ、それらをアセトンから沈殿化させ、吸引濾過によりポリマー微粒子を回収した。複合微粒子の例として、HEC:Lig:SDBS=1:2:4 の重量比で調製した場合、H1L2S4 と略した。またアルカリ賦活剤 NaOH を重量比で 3 加えて調製した場合は上記の表記に N3 を加えた。調製した微粒子サンプルの作製条件を表 1 に示した。それらのサンプルは、アルゴンガス雰囲気下で 900 °C まで 1 °C/min で昇温して炭素化を行った。また、熱重量/示差熱測定(TG/DTA)は、アルゴン雰囲気下で 10 °C/min、1000 °C までの昇温で分析した。得られた HEC 微粒子(HEC-M)の炭素化物 (HEC-MC)、HEC:Lig:SDBS=1:2:4 の重量比条件で作製した複合微粒子の炭素化物 (H1L2S4-C)、およびその水洗処理サンプル (H1L2S4-CW) 等について、それぞれ窒素吸脱着測定、SEM 観察、動的光散乱 (DLS) による粒径分布測定を行った。

SEM 観察から、逆ミセル沈殿により得られた微粒子形状化した HEC-M は炭素化過程で溶融し、ヨウ素処理や空気酸化などいくつかの不融処理を試みたがその微粒子形状を維持することは極めて困難であることがわかつ

た。そこで、同じ木質物質であり炭素化過程で溶融しない水溶性の Lig を適当量混合し、逆相ミセル沈殿法により作製した微粒子を炭素化することで微粒子状炭素を得ることが可能になった。これらの調製した HEC-M、H1L2S4、H1L2N3S9 とその炭素化物、HEC-MC、H1L2S4-CW、H1L2N3S9-CW の窒素吸脱着測定の結果を表 2 にまとめた。HEC-MC は微粒子化していない HEC-C 同様、ほとんどの吸着が低相対圧側でおこる I 型の窒素吸着等温線を示した。ともに部分溶融するため炭素化物の物質形状に由来する吸着特性はなく、マイクロ孔主体の炭素であった。

表 1. HEC, HEC-リグニン複合微粒子調製のための逆ミセル化条件

Sample	HEC (mg)	Lig (mg)	NaOH (mg)	SDBS (mg)	water (ml)	CHCl <sub>3</sub> (ml)
HEC-M	300	—	—	300	2	30
H1L2S4	100	200	—	400	6	30
H1L2S6	100	200	—	600	4	40
H1L2N3S12	100	200	300	1200	8	80
H1L2N3S9	100	200	300	900	4	60
H1L2N3S6	100	200	300	600	4	40

表 2. 窒素吸脱着測定による炭素化物の表面解析結果

Sample	Yield (%)	BET		$\alpha_s$			$V_{total}$ (ml/g)
		$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{total}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{micro}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{micro}$ (ml/g)	$W_{micro}$ (nm)	
HEC-C	14 <sup>a</sup>	379	441	355	0.13	0.75	0.24
HEC-MC	15 <sup>a</sup>	337	398	300	0.11	0.74	0.25
Lig-C	39 <sup>b</sup>	86	94	38	0.014	0.71	0.099
H1L2S4-C	36 <sup>b</sup>	245	300	204	0.068	0.67	0.42
H1L2S4-CW	—	405	479	314	0.11	0.71	0.69
H1L2S6-CW	—	561	642	460	0.17	0.76	0.58
H1L2N3S12-CW	—	1346	1430	856	0.35	0.83	2.59
H1L2N3S9-CW	—	1791	1973	1380	0.54	0.79	2.62
H1L2N3S6-CW	—	1493	1626	1185	0.48	0.81	1.68

<sup>a</sup> Carbonization yield at 900 °C (200~400 °C: 1 °C/min, other: 10 °C/min), <sup>b</sup> Carbonization yield at 900 °C (1 °C/min)

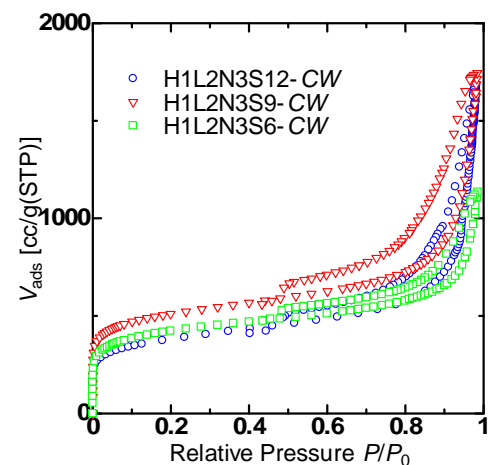


図 1. H1L2N3S-CW の窒素吸脱着等温線

一方、H1L2S-C, H1L2S-CW では低相対圧での吸着のほかに高相対圧側での吸着量の増大があり、かつその等温線がヒステリシスを示していたことからマイクロ孔の他、メソ~マクロ孔の存在が示唆された。DLS の測定結果より、H1L2S の平均粒径は 300~800 nm 程度で、炭素化後も粒径に大きな変化はないことが SEM 観察からわかった。粒子径が数百 nm と大きいためにメソからマクロ孔領域に広がる吸着容積の増大が考えられた。

HEC と Lig の混合過程で NaOH を賦活剤として加え微粒子化、炭素化した H1L2N3S-CW の窒素吸脱着等温線を図 1 に示した。SEM 観察では H1L2S 系の微粒子形態や粒径と大差はないが、低相対圧側、高相対圧側での窒素吸着量の大幅な増大が観測され、賦活が有効に進行し、マイクロ~メソ孔が増大したことが示唆された。

(2)  $\gamma$ -シクロデキストリンは、D-グルコースが  $\alpha$ -1, 4 結合で 8 個つながった構造をしている環状オリゴ糖である。近年、 $\gamma$ -シクロデキストリン水溶液を貧溶媒であるアセトンに添加すると、シクロデキストリンが筒型に集積したキューブ状結晶が得られることが報告された。また、ポリロタキサンに関する多くの研究もなされてきた。我々は、これらシクロデキストリン集積物は、その特徴ある筒型ナノ構造とミクロンオーダーの立方体形状を形成する。また、表面には反応性の高い水酸基を有し、かつ疎水性内部空間を利用した包接能をもつことから、これらの特異な形状や構造・機能を反映したナノ構造化炭素を調製するための炭素化原料として検討する価値があると考えた。キューブ状結晶の形状維持炭素化に関してはすでに報告したが、さらに種々の誘導体の調製を行い、その多孔性炭素への変換を検討した。

$\gamma$ -シクロデキストリンキューブ (CDcube) は、既報に従い、 $\gamma$ -シクロデキストリン水溶液をアセトンに添加し、しばらく攪拌したのち生じた固体をろ過することにより調製した。ロタキサンポリマーは  $\gamma$ -シクロデキストリン水溶液とポリプロピレンオキシド水溶液を混合することにより不溶物として得たものを洗浄精製した。得られたこれら集積物の表面架橋反応は、テトラヒドロフラン中に集積物を分散させ、過剰のジイソシアナト、ジカルボン酸塩化物と反応させた。また集積物に対するヨウ素ドーブは真空下での飽和蒸気圧で行った。炭素化は室温から 900 °C まで 1 °C 毎分で昇温し、目的温度到達後、放冷した。

図 2 に試薬の粉末状  $\gamma$ -シクロデキストリンと調製した CDcube ならびに真空乾燥後の CDcube の XRD スペクトルを示した。シクロデキストリン自体は、ケージ型とチャンネル型等の結晶混合物であり、CDcube はチャンネル型の正方晶物質である。しかし、CDcube は真空乾燥処理することで、チャンネル構造の部分的

な六方晶等への変化を含むアモルファス化が進行することが分かった。ただし走査電子顕微鏡 (SEM) 観察からは、真空乾燥による構造変化に伴うマイクロキューブ形態の変化は認められなかった。この実験結果は、チャンネル構造をとるシクロデキストリン間の分子間力はそれほど強固ではなく、チャンネル間に配位している水を真空乾燥で部分的に除去するだけでチャンネル構造の規則性は大幅に減少することを意味している。また以前の報告で、未処理の CDcube は、炭素化時の加熱により、このキューブ形状は維持されず、容易に溶融してしまうことから、分子間力は弱いことが予想された。実際これらの集積物を炭素化原料に用い、その原料の構造、形態、機能を炭素化物に反映させるためには、最低限、形状維持炭素化が必要と考えた。先に報告したヨウ素ドーブによる CDcube の形状維持炭素化では、炭素化に先立ち CDcube を高真空真空条件下でヨウ素ドーブ処理を行っていたため、アモルファス化した CDcube のカーボンキューブへの炭素変換であったことが判明した。

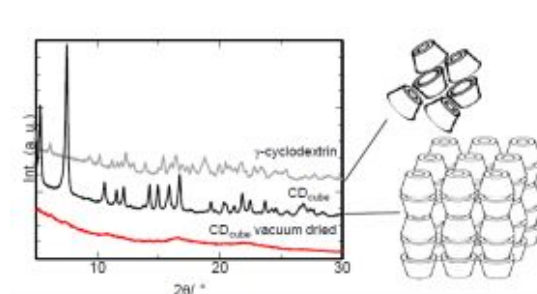


図 2.  $\gamma$ -シクロデキストリン、CDcube、真空乾燥した CDcube の XRD スペクトル

CDcube のチャンネル型結晶性を炭素化時に反映させるためには、熱処理等に対して構造変化の少ない安定な CDcube を開発する必要がある。そのため、表面架橋処理した CDcube とポリロタキサン型 CDcube の調製をおこなった。架橋剤にはジイソシアナトであるヘキサメチレンジイソシアナトやジカルボン酸塩化物であるアジピン酸クロリド等を用いて検討した。CDcube を THF に分散させ、これらの架橋剤と反応させることで、真空乾燥やある程度の加熱に対して、結晶構造を維持できる安定な CDcube が得られることがわかった。またポリロタキサン型集積体は、通常の CDcube より安定であることがわかった。ヨウ素ドーブ処理は、架橋 CDcube の形状維持炭素化においても効果的であった。これらの集積物の炭素化物は、その最終形態によらず、通常 900 m<sup>2</sup>/g 程度の比表面積をもつマイクロ孔性炭素となることが分かった。

(3) セルロース (Cel) は木質バイオマス資源として利用されてきたが、不溶性であるためその利用は限られてきた。近年、バイオマスの分解と物質再構築を比較的低エネルギー

ギーで行うことができる水熱反応が注目され、幅広く研究されている。CeI を水熱処理した場合、微粒子状炭化物が生成されるが、通常、微粒子状水熱炭化物の表面積は数十  $\text{m}^2/\text{g}$  程度であり、炭化物の多孔性を高めるためには、賦活処理を行うことが有効である。セルロースナノファイバー(CeINF)の水熱炭化物を 450 でリン酸賦活を行うことで、高収率かつ高比表面積をもつ多孔質炭素を得ることができた。得られた炭化物関連物質の電気化学キャパシタ挙動を観測し、それらの表面解析結果との関連に関してまとめ、考察した。

水熱炭化物(HT-CeINF)は、CeINF、1.9 wt.%の水分散液 50 g (スギノマシン) をガラス容器に入れ高圧反応器(高圧マイクロリアクター、OM ラボテック)中で 220 °C・18 時間の条件で水熱反応を行い、蒸留水とアセトンで繰り返し洗浄後、120 °C で 12 時間真空乾燥し黒色不溶生成物として得た(収率 26%)。

リン酸賦活による活性炭(HT-CeINF-A)は、HT-CeINF にリン酸水溶液(85 wt.%) を含浸率(水熱炭化物/リン酸水溶液 = 1 g / 5 g)となるように加え、1 日間含浸させた後、120 °C で 8 時間乾燥させ、管状電気炉中で加熱条件で賦活処理を行った。加熱・処理条件は、アルゴン雰囲気下室温から 450 °C まで 10 °C / min で昇温処理し、1 時間保持後、室温まで空冷し、生成物は蒸留水でソックスレー抽出を 1 日間行い、洗浄物を回収し乾燥させた。得られた HT-CeINF-A は、さらに管状電気炉で、高純度アルゴン雰囲気下で室温から 900 °C まで 1 °C / min で昇温し、昇温後室温になるまで放冷し、炭素化物(HT-CeINF-A-C)を重量収率 45% で得た。

CeI(NF)、HT-CeINF、HT-CeINF-A、HT-CeINF-C の元素分析による C 含有量はそれぞれ 44.44、68.84、72.50、95.51% と処理温度が高くなるにつれて炭素含有率は高くなった。窒素吸脱着測定で見積もったそれぞれの試料の BET 比表面積と孔容量の見積値を表 3 にまとめた。

表 3. 窒素吸脱着測定による表面積と孔容量の見積値

Sample	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	孔容量 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
HT-CeINF	43	0.20
HT-CeINF-A	1513	1.53
HT-CeINF-A-C	2087	2.00

水熱炭化物自体の表面積は小さく、リン酸賦活することでマイクロ孔が発達し表面積が増大した。同時にメソ~マクロ孔領域の空間が孔容量として大幅に増加したことが観測できた。高相対圧側での吸着量の増大が特徴的であるがその吸着等温線の DH 法による解析では、明確なメソ孔分布は観測されなかった。さらに 900 °C までの炭素化処理により、

マイクロ孔が発達して表面積が増大した。今回調製した多孔性炭素の特徴として、孔幅が 1 nm 以下のマイクロ孔が主体で、メソ孔(直径 2 ~ 50 nm) からマクロ孔(50 nm 以上) にかけて大きな孔空間を持つ物質であることがわかった。

炭素化を行った試料の水系での電気二重層キャパシタ容量は、三極式セルを用いて、定電流法によって測定した。試料に対して 10 wt.% のポリフッ化ビニリデン(PVDF) をバインダとして混合し、油圧式プレスで 200  $\text{kgf}/\text{cm}^2$  の圧力をかけてディスクペレットサンプルを成形した。それを白金メッシュではさむことで、試料電極を作製し、作用極とした。参照極には飽和カロメル電極(SCE) を、対極には白金板を使用した。電解液は、1M 硫酸水溶液を用いた。アルゴンバブリングを行い、超音波で脱気を行った後に電流密度  $i$  を 0.05 A/g、0.1 A/g、0.2 A/g、0.4 A/g で測定した。電気容量は、 $C_g = i \times t / V$  に従いガルバノスタットによる定電流充放電下で、時間とともに変化する電位を測定し、試料のキャパシタ容量を見積もった。

今回合成したサンプルの中で BET 比表面積が最も高かった HT-CeINF-A-C について、電気化学キャパシタ容量の測定を行った。比較サンプルとして、成果(1)に示した C-LCC2-aw と市販の活性炭(AC)の電気化学測定の結果も併せて示した。C-LCC2-aw は HT-CeINF-A-C と同程度の表面積を持ちヒドロキシエチルセルロースとアルカリリグニン(東京化成)を原料としてミセル化反応を利用し微粒子構造化したのち、900 °C までの昇温炭素化処理を行い調製したもので、メソ~マクロ孔の空隙を持つ階層的多孔質炭素である。

HT-CeINF-A-C ( $S_{\text{total}} = 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ )、C-LCC2-aw ( $S_{\text{total}} = 1973 \text{ m}^2/\text{g}$ ) および AC ( $S_{\text{total}} = 1550 \text{ m}^2/\text{g}$ ) の異なる電流密度で測定した重量比静電容量  $C_g$  を求めた。HT-CeINF-A-C は 0.05 A/g の電流密度において、507 F/g という高い比静電容量を示し、とくに他の比較サンプルよりも高い値を示した。これはマイクロ孔表面積  $S$  の大きさが影響したものと考える。

#### <引用文献>

- H. Nishihara, T. Kyotani, Templated Nanocarbons for Energy Storage, *Adv. Mater.*, **24**, 4473-4498 (2012).
- T. Kyotani, Control of pore structure in carbon, *Carbon*, **38**, 269-286 (2000)
- S. M. Saufi, A. F. Ismail, Fabrication of carbon membranes for gas separation—a review, *Carbon*, **42**, 241-259 (2004).
- M. Kijima, H. Tanimoto, K. Takakura, D. Fujiya, Y. Ayuta, K. Matsuishi, Characterization of porous carbonaceous materials derived from poly(phenylene butadiynylene)s, *Carbon*, **45**, 594-601 (2007).
- M. Kyotani, S. Matsushita, T. Nagai, Y.

Matsui, M. Shimomura, A. Kaito, K. Akagi, Helical Carbon and Graphitic Films Prepared from Iodine-Doped Helical Polyacetylene Film Using Morphology-Retaining Carbonization, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10880-10881 (2008).

渡辺真里、木島正志、 $\beta$ -シクロデキストリンマイクロキューブの形状維持炭素化、炭素, 15-17 (2012).

J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, Conjugated Microporous Poly-(aryleneethynylene) Networks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8574-8578 (2007).

T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 9457-9460 (2009).

Porous polymers, Ed by M. S. Silverstein, N. R. Cameron, M. C. Hillmyer, Wiley (2011).

M. Kijima, T. Hirukawa, F. Hanawa, T. Hata, Thermal Conversion of Alkaline Lignin and its Structured Derivatives to Porous Carbonized Materials, *Bioresour. Technol.*, **102**, 6279-6285 (2011).

## 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 1 件)

Takeshi Shimada, Toshimitsu Hata, and Masashi Kijima, Thermal Conversion of Lignin-Cellulose Composite Particles into Aggregates of Fine Carbon Grains Holding Micro- and Mesoporous Spaces, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **3**, 1690-1695 (2015). <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00230>

〔学会発表〕(計 11 件)

Hidenori Amano, Masashi Kijima, Preparation of hydrothermal carbon particles derived from cellulose nanofiber and their carbonization and activation, Tsukuba International Conference on Materials Science, 2016年9月2日, 筑波大学(茨城県つくば市)

Kazuya Yamada, Masashi Kijima Carbonization and characterization of mixture of melamine - 1,3,5-benzenetricarboxylic acid, Tsukuba International Conference on Materials Science, 2016年9月2日, 筑波大学(茨城県つくば市)

木島正志, 天野秀典, 畑俊充, 木質起源物質の微細形態・構造化と炭素変換, セルロース水熱炭化物由来多孔性炭素の電

気化学キャパシタ挙動と粒径制御, 京都大学生存圏研究所木質材料実験棟共同利用, 2017年3月14日, 京都大学生存圏(京都府宇治市)

川島英久, 徐芸菲, 木島正志, 藻類由来バイオカーボンの調製, 炭素材料学会, 2016年12月7日, 千葉大学(千葉県千葉市)

山田和弥, 木島正志, 含窒素ネットワーク物質の調製と炭素変換挙動, 炭素材料学会, 2016年12月7日, 千葉大学(千葉県千葉市)

天野秀典, 畑俊充, 木島正志, セルロース水熱炭化物を利用した多孔質炭素の調製, 炭素材料学会, 2016年12月7日, 千葉大学(千葉県千葉市)

天野秀典, 木島正志, 畑俊充, セルロース由来粒子状水熱炭化物の調製とその炭素化及び賦活効果, 炭素材料学会, 2015年12月2日, 関西大学(大阪府吹田市)

渡辺貴文, 木島正志, ビナフチル構造を導入したポリマーの合成と炭素化, 炭素材料学会, 2015年12月2日, 関西大学(大阪府吹田市)

木島正志, 渡辺真里, 渡辺貴文, 奥田勇樹, 畑俊充,  $\beta$ -シクロデキストリン集積体の調製と炭素化, 炭素材料学会, 2015年12月2日, 関西大学(大阪府吹田市)

木村泰之, 木島正志, トリアジン構造を有する共有結合性有機ネットワークの調製と炭素変換, 炭素材料学会, 2014年12月8日, 大野城まどかぴあ(福岡県大野城市)

渡辺真里, 木島正志, 畑俊充,  $\beta$ -シクロデキストリンマイクロキューブの固相炭素化条件の検討, 炭素材料学会, 2014年12月8日, 大野城まどかぴあ(福岡県大野城市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

木島正志(KIJIMA, Masashi)  
筑波大学・数理物質系・教授  
研究者番号: 70177822

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし

(4)研究協力者 なし