

令和 2 年 5 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06911

研究課題名(和文) 広範な有機合成反応に高い触媒活性を示すメタルフリー窒素ドーブカーボンの開発

研究課題名(英文) Preparation of nitrogen-doped carbon as metal-free catalysts having various functions.

研究代表者

藤田 進一郎 (Fujita, Shinichiro)

北海道大学・工学研究院・講師

研究者番号：80156869

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：出発物質の異なる種々の窒素ドーブカーボンを調製し、メタノールと炭酸エチレンから炭酸ジメチルを合成するエステル交換反応を行った結果、活性炭担持ポリアニリンから調製した窒素ドーブカーボンが、従来の報告例よりもかなり低い80℃でも高い活性を示し、極めて高い触媒活性を示すことが分かった。さらに、出発物質の異なる種々の窒素ドーブカーボンの他の反応に対する触媒性能を調べた結果、メラミンから調製した窒素ドーブカーボンがヒドラジンによるニトロベンゼン還元には最も高い活性を示すことが分かった。現段階ではこれらの活性とドーブされた窒素の状態との関係は明らかにできなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は炭素と窒素を組み合わせることで、これらの化学的性質が広範に変わりうることを示している。まださらなる検討が必要な段階であるが、この機構を明らかにできれば、触媒化学への寄与は大きく、本研究の学術的意義は大きい。

触媒は様々な分野で重要な役割を果たしているが、これらの多くには高価な希少元素が含まれている。我国は希少元素の供給量減少、高価格化への対応が迫られている。まだ適応例は限られているが、安価で大量入手な容易な炭素を高価な希少元素の代替するという本研究の成果は、このような社会的要請に応えるものである。

研究成果の概要(英文)：Nitrogen-doped carbon materials were prepared from different sources, which included activated carbon, polyacrylonitrile, polyaniline, and melamine, and used for dimethyl carbonate synthesis via the transesterification of ethylene carbonate and methanol. It was found that nitrogen-doped carbon prepared from polyaniline was highly active even at 80℃, which was much lower than the temperature required for conventional solid base catalysts reported so far. Those nitrogen-doped carbon catalysts were further employed for other reactions of aerobic oxidation and reduction with hydrazine. Among the catalysts, the one prepared from melamine was the most active for the reduction of nitrobenzene with hydrazine. At present, what type of nitrogen atoms contribute for the reactions is unclear, but it may be clarified by computational studies in future.

研究分野：触媒反応

キーワード：炭素触媒 触媒調製 固体塩基触媒 空気酸化 還元

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

カーボンと比較的安価な材料であり、高表面積なものは吸着剤や触媒担体として用いられている。カーボンそれ自身も触媒として利用できるが、反応例は少なく、その活性も低い。Ozakiらは窒素やホウ素をドーブしたカーボン材料が酸素還元能を持ち、白金フリーな燃料電池電極として利用可能なことを示した [1]。さらに彼らは、カーボン材料のエッジに存在する炭素原子の電子状態が窒素ドーブにより遷移金属と類似のものになることを計算化学で示し、これが窒素ドーブカーボンの酸素還元能発現の要因であると提案している [2]。窒素ドーブカーボンは遷移金属の代替となりうることが示唆される。一方、窒素含有カーボンナノチューブやメソポア窒素化炭素が固体塩基触媒としての利用も報告されていた [3, 4]。しかし、窒素ドーブカーボンの利用研究のほとんどが電極に関するもので、その可能性の検討は不十分であった。しんせいしゃ筆者のグループは市販の活性炭からアンモオキシデーションで調製した窒素ドーブカーボンの触媒作用を検討し、塩基触媒反応 [5, 6]、キサンテンやアルコールの空気酸化反応 [7, 8]、およびヒドラジンによるニトロベンゼン類の還元反応 [9, 10]に活性であることを示した。これらの結果から、窒素ドーブカーボンは多様な触媒機能を持つことが示された。また、窒素含有ポリマーの仮焼成で調製した原料炭素から窒素ドーブカーボンを調製したところ、Knoevenagel 反応に対する触媒活性は上記の活性炭から調製したもののそれを上回ることがわかった [11]。この理由としてはドーブ窒素量の違いが示唆された。以上のように、活性炭から調製した窒素ドーブカーボンは触媒能を示すが、それを適用した反応の種類は限られている。またその活性も必ずしも十分高いものであるとは言えなかった。

現在、遷移金属、金属酸化物、アルカリ・アルカリ土類化合物などが触媒として用いられており、化学工業に限らず広い分野で重要な役割を果たしている。広範な触媒作用は触媒に含まれる多種の元素の化学的性質に由来している。これらの元素には貴金属や希土類化合物などの高価で希少な元素類が含まれている。我国においては、これらの元素の需要増加、供給量減少、高価格化への対応が迫られていて、その代替物質の開発が強く望まれている。

- [1] J. Ozaki, N. Kimura, T. Anahara, A. Oya, *Carbon* **45**, 1847-1853, 2007.
- [2] T. Ikeda, M. Boereo, S.F. Huang, K. Terakura, M. Oshima, J. Ozaki, *J. Phys. Chem. C* **112**, 14706-14709, 2008.
- [3] S. van Dommele, K.P. Jong, J.H. Bitter, *Chem. Commun.* 4859-4861, 2006.
- [4] F. Goettmann, A Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *New. J. Chem.* 31, 1455-1460, 2007.
- [5] N. Kan-nari, S. Okamura, S. Fujita, J. Ozaki, M. Arai, *Adv. Synth. Catal.* **352**, 1476-1484, 2010.
- [6] 荒井昌彦, 藤田進一郎, 白金代替カーボンアロイ触媒 (宮田清蔵監修) 第9章「カーボンアロイ触媒による合成反応: C-C結合生成反応」, シーエムシー出版社, pp. 185-199, 2010.
- [7] S. Fujita, K. Yamada, A. Katagiri, H. Watanabe, H. Yoshida, M. Arai, *Appl. Catal. A: Gen.* 488, 171-175, 2014.
- [8] H. Watanabe, S. Asano, S. Fujita, H. Yoshida, M. Arai, *ACS Catal.* 5, 2886-2894, 2015.
- [9] S. Fujita, H. Watanabe, A. Katagiri, H. Yoshida, M. Arai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 393, 257-262, 2014.
- [10] S. Fujita, S. Asano, M. Arai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **423**, 181-184, 2016.
- [11] S. Fujita, A. Katagiri, H. Watanabe, S. Asano, H. Yoshida, M. Arai, *ChemCatChem* 7, 2965-2970, 2015.

### 2. 研究の目的

上記の背景下で、本研究は、炭素-窒素(一酸素)を構成成分とする多機能・高性能な炭素触媒の開発とその活性発現機構の解明し、さらにこれらの目的を果たすことで希少元素代替の問題解決に寄与することを目標として、本研究を計画した。

### 3. 研究の方法

アンモオキシデーション法で窒素ドーブした活性炭を用いて空気酸化とヒドラジンによる還元反応を行い、反応基質を種々変えた時に窒素ドーブカーボン触媒の活性がどうなるか調べることで、この触媒の多様性を明らかにする。次に、窒素含有ポリマーを出発物質として調製した窒素ドーブカーボンで同様の反応実験を行い、出発材料による触媒性能の違い、触媒の性能と触媒調製条件の関係を明らかにする。また活性の大きく異なる試料を選択してその表面上の炭素、窒素、酸素の電子状態や表面官能基の構造を調べ、各反応について活性点構造を推定する。

### 4. 研究成果

最初に、アンモオキシデーション法で窒素ドーブした活性炭を用いて、種々の反応基質を対象として空気酸化とヒドラジンによる還元反応を行った。空気酸化反応: 窒素ドーブカーボンを用いたキサンテンとアルコールの空気酸化反応は既に行っているため、類似の反応条件で反応基質としてアルデヒドやビニル化合物を用い実験を行なった。しかし、これらの化合物を反応基

質とした場合には触媒活性は極めて低かった。ヒドラジン還元：既にニトロベンゼンの還元反応に窒素ドーパカーボンが活性を示すことが明らかになっているので、類似の反応条件でアルデヒドとニトリルの水素化を行ったが、窒素ドーパカーボンは触媒活性を示さなかった。以上のように、窒素ドーパカーボン触媒を用いた空気酸化とヒドラジンによる還元が適用可能な反応基質は限られており、この触媒の汎用性を広げるためにはさらに反応条件の検討が必要であることが分かった。

次に、市販の活性炭担持ポリアニリンを焼成、アンモニア処理することで窒素ドーパカーボンを調製し、メタノールと炭酸エチレンから炭酸ジメチルを合成するエステル交換反応を行った。焼成温度やアンモニア処理温度は触媒活性に影響し、300-500°Cで焼成し、800°Cでアンモニア処理して調製した触媒が最も高い活性を示した。逆滴定法で決定した触媒上の塩基量は活性と良い相関がみられた (Fig. 1)。また XPS により触媒表面の窒素の種類と量を測定した結果から、活性はピリジン型表面窒素量と最も良い相関を示すことが分かった (Fig. 2)。この窒素種が活性種に含まれていると考えられる。

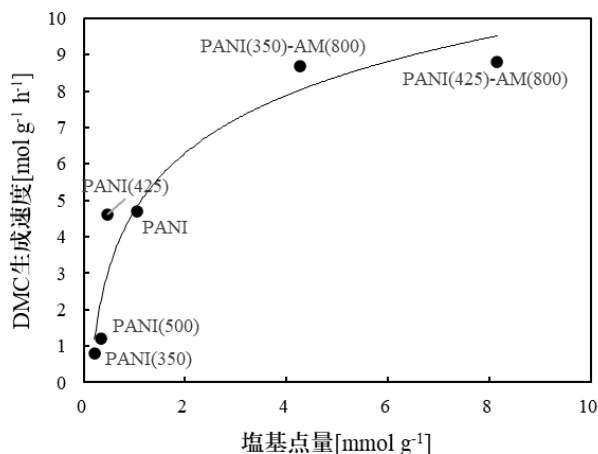


Fig. 1 塩基量と DMC 生成速度の関係

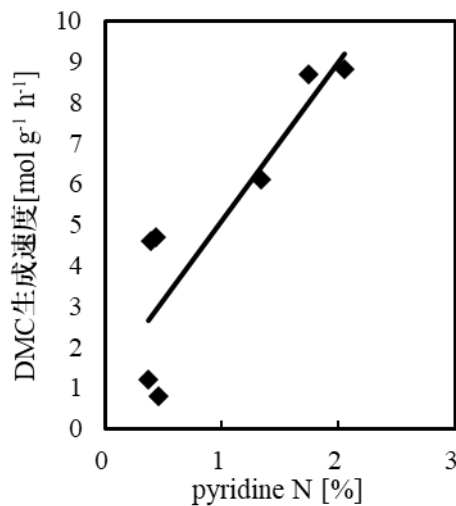


Fig. 2 DMC 生成速度とピリジン型窒素表面濃度の関係

従来、本反応に用いられた固体塩基触媒は 140°C 程度の反応温度を必要としていたが、ポリアニリンから調製した窒素ドーパ炭素触媒は 80°C でも高い活性を示した。今後、他の塩基触媒反応で確認する必要があるが、ポリアニリンから調製した窒素ドーパ炭素は固体塩基触媒として有望であることが分かる。

さらにポリアニリンから調製した窒素ドーパ炭素触媒の空気酸化やヒドラジンによる還元反応に対する触媒性能を調べたが、良い反応成績は得られなかった。そこで、最近報告されているメラミンからの窒素ドーパ炭素触媒の調製とその触媒としての利用も試みた。この触媒はエステル交換、キサンテン空気酸化には活性炭由来の触媒と同程度の活性であったが、ヒドラジンによるニトロベンゼン還元にはより高い活性を示した。現段階ではなぜこのような高い活性が得られたかは不明である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 W. Liu, N. N. Iwasa, S. Fujita, H. Koizumi, M. Yamaguchi, T. Shimada	4. 巻 499
2. 論文標題 Porous graphitic carbon nitride nanoplates obtained by a combined exfoliation strategy for enhanced visible light photocatalytic activity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Appl. Surf. Sci.	6. 最初と最後の頁 143901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2019.143901	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 -

1. 著者名 Fujita Shin-Ichiro, Yoshida Hiroshi, Arai Masahiko	4. 巻 3
2. 論文標題 Nitrogen-Doped Activated Carbon as Metal-Free Catalysts Having Various Functions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 C	6. 最初と最後の頁 31 ~ 31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.3390/c3040031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	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 浅野沙也加, 渡部博之, 荒井正彦, 藤田進一郎
2. 発表標題 窒素ドーメタルフリー炭素触媒を用いたアルコールの選択的空気酸化反応-触媒調製条件の影響と貴金属触媒との比較-
3. 学会等名 第27回化学工学・粉体工学研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Haruka Mori, Shinichiro Fujita
2. 発表標題 Nitrogen-doped carbon as solid base catalyst for dimethyl carbonate production from ethylene carbonate and methanol
3. 学会等名 8 th Asia-Pacific Congress on Catalysis (国際学会)
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
--	---------------------------	-----------------------	----