

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15609

研究課題名（和文）異種元素複合ドーブによるカーボンアロイ塩基触媒の開発

研究課題名（英文）Heteroatoms-codoped carbon alloy catalysts for base-catalyzed reaction

研究代表者

神成 尚克 (Kannari, Naokatsu)

群馬大学・大学院理工学府・助教

研究者番号：90743336

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、固体塩基触媒として、窒素とホウ素を複合ドーブした異種元素複合ドーブカーボンアロイ（BCN）に着目し、種々の熱処理条件で調製したBCNの塩基触媒活性をKnoevenagel反応を用いて評価した。その結果、B、Nドーブ量の増加とともに塩基触媒活性が向上した。さらに、触媒構造と活性の関係を検討した結果、B-N-Cサイトの存在が触媒活性向上に寄与していることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒素とホウ素を複合ドーブした異種元素複合ドーブカーボンアロイ（BCN）の構造制御技術の確立、ならびにBCN系高活性固体塩基触媒調製のための触媒設計指針を明らかにした点で学術的意義を有する。得られた成果に立脚した触媒開発を進展させることで、不均一系BCN触媒を用いた高効率ファインケミカルズ合成プロセスの実現に貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：This study focused on boron- and nitrogen-codoped carbon alloy (BCN) as a solid base catalyst. The base catalytic activity of the BCN catalyst prepared under various heat-treatment conditions was evaluated by the Knoevenagel reaction of benzaldehyde with ethyl cyanoacetate. The activity enhanced with increasing the amounts of boron and nitrogen atoms in BCN. The investigation of the relation between the structure and the activity of the BCN catalysts revealed that presence of B-N-C site contributed to enhancing the catalytic activity.

研究分野：炭素材料科学

キーワード：カーボンアロイ BNドーブカーボン 窒素ドーブ ホウ素ドーブ 塩基触媒 Knoevenagel反応 炭窒化ホウ素

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、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

塩基触媒は、炭素-炭素結合の形成に関わる有機合成反応の促進に用いられ、近年ではバイオディーゼル合成反応や CO₂ 固定化反応への利用が注目されている。従来、これらの反応プロセスでは、触媒としてアミン等の均一系塩基が用いられているが、生成物との分離・リサイクルが容易である不均一系固体塩基触媒を用いることが望まれる。申請者は、固体塩基触媒として、カーボン材料に着目し、窒素ドープカーボンアロイ触媒が塩基触媒反応に対して活性を示すことを見出している。ここで、カーボンアロイとは、sp² 混成炭素原子を主成分とするカーボン材料に、異種元素等を導入した材料のことである。さらに申請者は、窒素とホウ素を複合ドープしたカーボンアロイ (BCN) が、窒素のみをドープしたカーボンアロイと比較して、高い塩基触媒活性を示すことを明らかにしている。しかしながら、BN ドープ量 (組成) や化学状態等の触媒構造と塩基触媒活性の関係は明らかにされておらず、高活性カーボンアロイ塩基触媒調製のためには、これらの関係を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、高活性 BCN 塩基触媒の開発を目指し、BCN の触媒構造 (元素組成、化学状態) と塩基触媒活性の関係を明らかにすることを目的とする。これを達成するために、触媒調製条件 (異種元素供給量および熱処理温度) の選択により、B、N 量、化学状態をコントロールした BCN を調製し、触媒構造が塩基触媒活性に及ぼす影響を検討した。

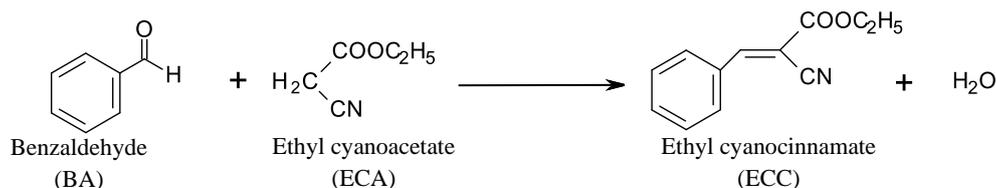
3. 研究の方法

3.1 触媒調製

BCN は、窒素含有ポリマーであるポリアクリロニトリル (PAN) を BCl₃ ガス流通下で熱処理することにより調製した。すなわち、PAN を、所定濃度の BCl₃ (0.1、0.5、1.0 %) /N₂ 流通下、所定温度 (600、800、1000 °C) まで 10 °C/min で昇温し、50 min 保持した後、流通ガスを窒素に切り替え、10 min 保持した。熱処理後、得られた試料をメノウ乳鉢で粉碎し、篩により 150 μm 以下の粒子を回収した。得られた触媒を、BCl₃ 濃度-熱処理温度-BCN と表記する。PAN を N₂ ガス流通下、600 °C まで 10 °C/min で昇温し、60 min 保持することで、対照試料である N ドープカーボン (600-NC) を調製した。調製した触媒の表面元素組成、および表面化学状態を X 線光電子分光測定 (XPS) により分析した。

3.2 塩基触媒活性評価

BCN の塩基触媒活性は、Scheme 1 に示す Knoevenagel 反応により評価した。ベンズアルデヒド 10 mmol、シアノ酢酸エチル 10 mmol、1-ブタノール溶媒 4 mL を試験管に入れ、還流、攪拌条件下、80 °C まで昇温した。その後、試験管に BCN 試料を 100 mg 加え、1 h 攪拌することで反応を行った。反応後、試験管を氷水で冷却し、反応を停止した。吸引ろ過により反応溶液と触媒を分離し、反応溶液に内部標準としてトルエン 0.5 cc を加え、1-ブタノールで定容した。この溶液をガスクロマトグラフを用いて分析し、目的生成物である ECC の定量を行った。



Scheme 1 Knoevenagel reaction of benzaldehyde with ethyl cyanoacetate to produce ethyl cyanocinnamate.

4. 研究成果

試料の表面組成を XPS で測定した結果 (Table 1)、各 BCN 試料にはホウ素、炭素、窒素が導入されており、その量は熱処理温度と BCl₃ 濃度に依存することを明らかにした。異なる BCl₃ 濃度で調製した試料 (Entry 1, 4, 7; Entry 2, 5, 8; Entry 3, 6, 9) を比較すると、BCl₃ 濃度の増加に伴い、試料中の B/C および N/C が増加することが分かる。すなわち、高濃度の BCl₃ ガスを用いることは、ホウ素の導入量を増加させることに加え、PAN 由来の窒素の残存量を増加させる。これは、ホウ素の導入により熱化学的に安定な B-N 結合を形成することで、試料からの窒素の脱離が抑制されるためと考えられる。異なる熱処理温度で調製した試料 (Entry 1-3, 4-6, 7-9) を比較すると、800 °C で調製した試料である 1.0-800-BCN および 0.5-800-BCN は、同 BCl₃ 濃度で調製された試料の中で最大の B/C および N/C を有する。また、0.1-BCN 試料 (Entry 7-9) では、熱処理温度の上昇に伴い B/C および N/C が減少している。これらの結果から、800 °C から 1000 °C への熱処理温度の増加により、B/C および N/C が低下することが分かる。この理由として、より高い熱処理温度では、窒素が N₂ や HCN として、ホウ素が B₂O₃ として、試料中から気相に脱離するためと考えられる。

Table 1 に各試料を用いた Knoevenagel 反応における ECC 収率を示す。これより、ECC 収率は BCl₃ 濃度、熱処理温度に依存することが分かる。Fig. 1 (a) に、BCl₃ 濃度が ECC 収率に及ぼす影

響を示す。触媒活性は、調製プロセス中の BCl_3 濃度に大きく依存し、いずれの熱処理温度においても BCl_3 濃度の増加に伴い、ECC 収率が増加した。特に、1.0-BCN 触媒は、74-82 %と高い ECC 収率を示し、これは代表的な固体塩基触媒である MgO (Entry 12) の ECC 収率と同程度の値である。Fig. 1 (b) に熱処理温度が ECC 収率に及ぼす影響について示す。これより、高温 (1000 °C) での熱処理により ECC 収率が低下する。また、すべての BCN 試料は、600-NC (Entry 10) や h-BN (Entry 11) と比較し、高い ECC 収率を示した。したがって高い塩基触媒活性発現のためには、ホウ素、炭素、窒素の共存が重要である。

Table 1 Surface atomic composition and ECC yield of the prepared samples.

Entry	Sample	Atomic concentration (%)				B/C	N/C	ECC yield (%)
		B	C	N	O			
1	1.0-600-BCN	22.9	44.4	20.5	12.2	0.516	0.462	79
2	1.0-800-BCN	26.7	39.4	21.3	12.6	0.678	0.541	82
3	1.0-1000-BCN	24.8	41.9	22.7	10.5	0.592	0.542	74
4	0.5-600-BCN	20.0	49.5	18.7	11.8	0.404	0.378	76
5	0.5-800-BCN	28.9	38.8	22.1	10.2	0.745	0.570	77
6	0.5-1000-BCN	26.4	42.6	20.6	10.4	0.620	0.484	67
7	0.1-600-BCN	19.0	52.4	19.0	9.7	0.363	0.363	23
8	0.1-800-BCN	19.2	52.7	18.3	9.9	0.364	0.347	25
9	0.1-1000-BCN	17.0	58.1	14.7	10.2	0.293	0.253	19
10	600-NC	—	79.5	11.9	8.7	—	0.150	5
11	h-BN	46.4	—	50.7	2.9	—	—	6
12	MgO	—	—	—	—	—	—	81

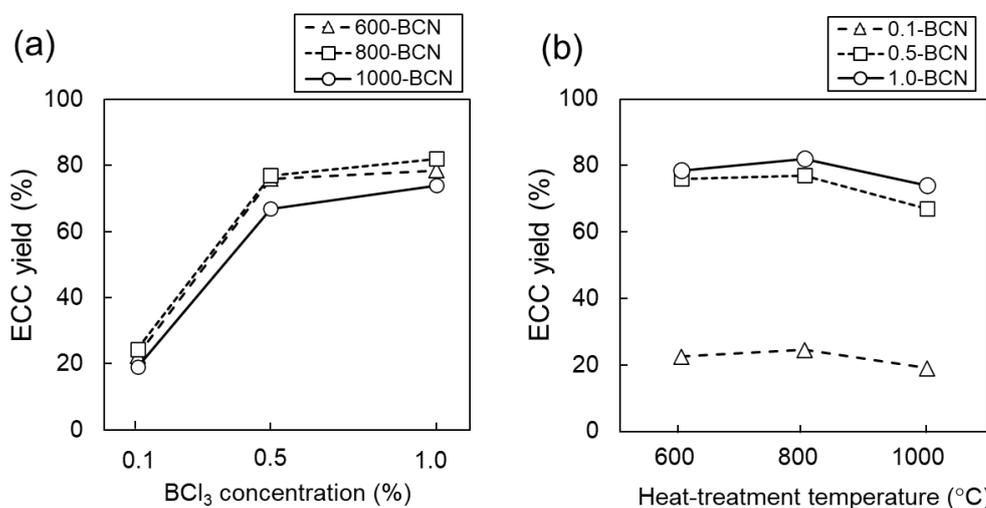


Fig. 1 Effects of (a) BCl_3 concentration and (b) heat-treatment temperature on ECC yield.

Fig. 2 に示す $\text{N}1s$ XPS スペクトルのピーク分離結果より、窒素の化学状態の分布が BCl_3 濃度と熱処理温度に依存することを明らかにした。 $\text{N}1s$ スペクトルを以下に示す 5 成分に分離した。それぞれ h-BN/ピリジン型窒素 (N-I, 398.0 ± 0.2 eV)、B-N-C 型窒素 (N-II, 399.2 ± 0.2 eV)、ピロール/ピリドン型窒素 (N-III, 400.6 ± 0.2 eV)、第四級窒素 (N-IV, 401.5 ± 0.2 eV)、酸化物型窒素 (N-V, 402.3 ± 0.2 eV) である。Fig. 2 (a) に、熱処理温度が各窒素種の存在割合に及ぼす影響を示す。1.0-および 0.5-BCN 試料の場合、熱処理温度の上昇に伴い N-I (h-BN およびピリジン型窒素) の割合が増加し、一方で、N-II (B-N-C 型窒素) の割合が減少する。これは、B-N-C 型窒素に比べて熱力学的に安定な h-BN 型窒素が高温で形成されるためと考えられる。なお、0.1-BCN 試料では、窒素種の分布と熱処理温度との間に相関は見られなかった。Fig. 2 (b) に BCl_3 濃度が窒素種の存在割合に及ぼす影響を示す。600-BCN 試料において、 BCl_3 濃度を 0.1 % から 1.0 % に増加させると、N-II (B-N-C 型窒素) の割合が 10.6 % から 25.6 % に増加した。また 800-及び 1000-BCN 試料

についても、 BCl_3 濃度の増加に伴い、N-II (B-N-C 型窒素) の割合が増加する傾向がみられた。以上の結果より、低温での熱処理および高濃度の BCl_3 を用いた触媒調製条件が、B-N-C 型窒素の形成に有利であることが示された。

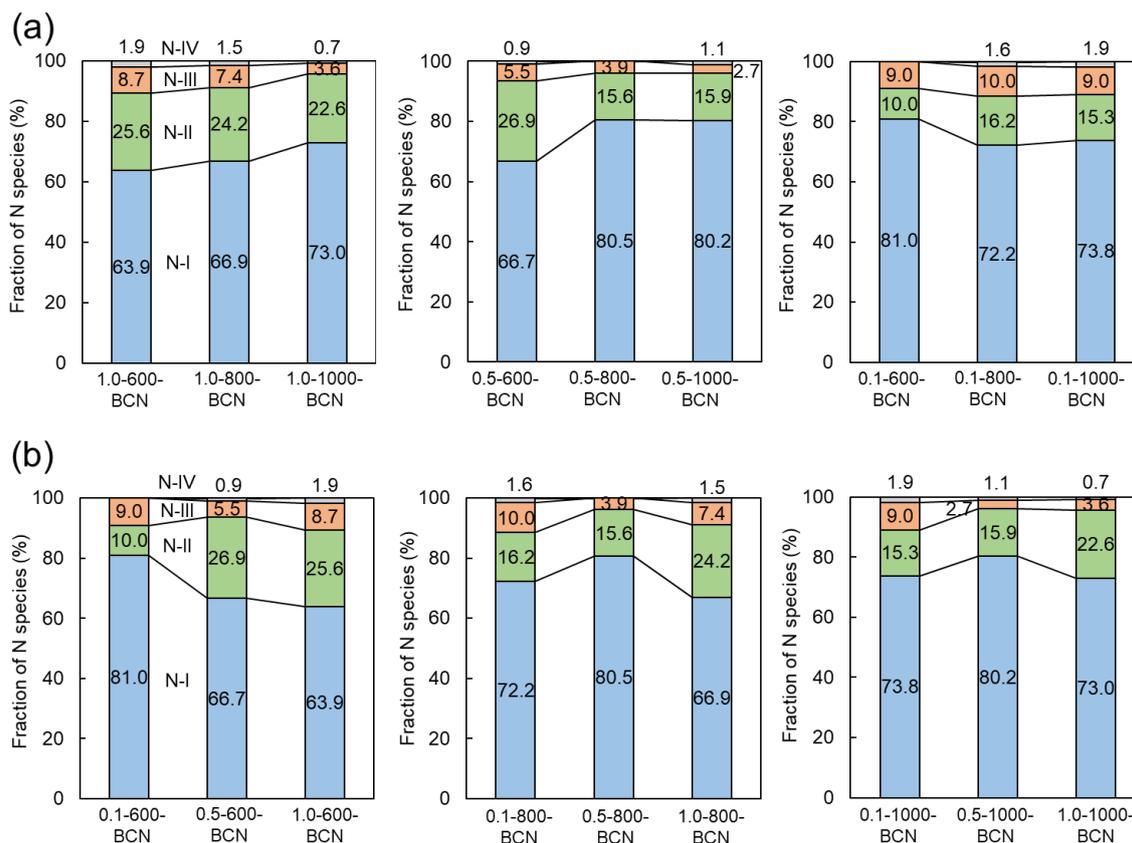


Fig. 2 Distribution of nitrogen species of the BCN samples prepared

(a) at different heat-treatment temperatures and (b) with different BCl_3 concentrations.

Table 1 で示した通り、高い塩基触媒活性の発現には、ホウ素、炭素、窒素の共存が重要である。この触媒活性発現の要因となる塩基活性サイトを明らかにするために、Fig. 3 に ECC 収率と、ホウ素、炭素、窒素を含む窒素種である、N-I (h-BN/ピリジン型窒素) および N-II (B-N-C 型窒素) の関係を示す。ここで、横軸は、全元素 (B, C, N, O) に対する各窒素種の存在割合 (%) である。Fig. 3 (a) より、N-II (h-BN およびピリジン型窒素) と ECC 収率との間には相関関係がない。なお、ここでは h-BN 型窒素とピリジン型窒素の寄与を区別することが難しい。一方、Fig. 3 (b) より、B-N-C 型窒素 (N-II) の割合の増加に伴い、ECC 収率が増加する。この結果より、Knoevenagel 反応の生成物収率は B-N-C 型窒素の割合に依存し、B-N-C サイトが塩基触媒反応の活性点として作用していると考えられる。

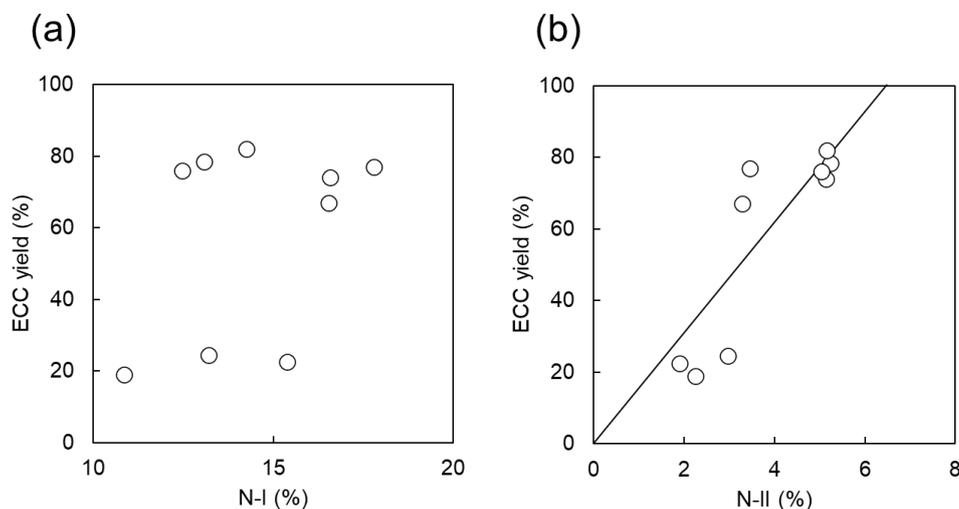


Fig. 3 Relationships between ECC yield and (a) N-I and (b) N-II ratios.

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 Horimoto Takeru, Kannari Naokatsu, Sato Kazuyoshi	4. 巻 558
2. 論文標題 Boron-carbon-nitrogen-containing heterogeneous catalysts for base-catalyzed reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 149841 ~ 149841
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apsusc.2021.149841	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 0件）

1. 発表者名 堀本 建, 神成 尚克, 佐藤 和好
2. 発表標題 BNドーブカーボンの調製とその塩基触媒活性
3. 学会等名 化学工学会 横浜大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀本 建, 神成 尚克, 佐藤 和好
2. 発表標題 元素組成を制御したBNドーブカーボンの塩基触媒活性
3. 学会等名 第57回 炭素材料学会夏季セミナー
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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------