

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 19 日現在

機関番号：57101

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14728

研究課題名(和文)炭素の含酸素官能基の存在位置・種類・量の制御による炭素アクティブサイトの創製

研究課題名(英文) Generation of carbon active sites by controlling the location, amounts and types of surface oxygen functional groups

研究代表者

我部 篤 (Gabe, Atsushi)

久留米工業高等専門学校・生物応用化学科・准教授

研究者番号：10840142

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：酸化手法を最適化することで含酸素官能基の炭素の深さ方向に対する分布の違いが存在することを見出した。オゾン酸化により炭素の外表面のみに含酸素官能基を導入することに成功した。炭素の外表面に存在するカルボキシル基とフェノール性水酸基どちらもセルロースの加水分解反応における活性点として機能しており、しかもそれらの触媒活性が同等であることを明らかにした。ボロンドープダイヤモンドパウダーの粒径や表面化学の違いにより酸素還元反応における触媒活性が大きく異なることを発見した。鉄を担持することで活性が大幅に上昇するが、鉄と担体の相互作用において炭素の表面化学が重要な因子であることを発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオマス資源を将来的に有効活用するには環境にやさしく繰り返し使えてかつ安価な触媒である炭素材料の有効活用が不可欠である。本研究では様々なエネルギー源として活用出来るグルコースを木質バイオマスから効率的に転換するべく、新規の炭素材料の創製を進めた。検討の結果、効率的にグルコース転換を可能にする炭素系触媒の創製のための因子を明確化することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Surface chemistry of the edge carbons are relevant to a variety of reactions and carbon active sites are key topics for catalytic reactions such as oxygen reduction reaction and hydrolysis of cellulose. Herein, oxidized carbon black and boron-doped diamond powder are used as model catalyst. Carbon black is treated with each of three different oxidizing agents to introduce oxygen-containing functional groups and the resulting oxidized carbon blacks are used as a model catalyst for the hydrolysis of cellulose. This study reveals carboxyl groups and phenol groups, act as catalytic sites with almost equal activity, as long as they are present on the external surface. Moreover, the interaction between the active phase and the boron-doped diamond powder support determines the performance of oxygen reduction reaction when modified with FePc or Fe-C₃N₄ species as it strongly influences the charge transfer between the support and the active sites.

研究分野：エネルギー化学

キーワード：炭素材料 エッジサイト 含酸素官能基 アクティブサイト 酸素還元反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素は芳香族網面が積み重なった構造をしており網面中の端のエッジ面は基底面と比較し反応性に非常に富み、炭素ガス化反応や燃料電池の空気極で進行する酸素還元反応といった様々な反応に関与する。エッジ面に存在する含酸素官能基は炭素の親水性能や吸着性能等をはじめとした炭素の基礎的な特性や触媒反応活性に関与する。本研究では、酸化した活性炭とカーボンブラックに存在する含酸素官能基の存在位置・種類・量に着目しアクティブサイトの生成、消滅機構を解明しそれらを制御することで炭素の有効活用を目指していく。特に本研究ではセルロースの加水分解反応と酸素還元反応に着目し活性点の解明を試みた。

2. 研究の目的

堅牢な構造を持つセルロースを加水分解し、バイオマス資源として利用するためには、コストや環境負荷の面で懸念となっている酸や、長期安定性に難のある酵素などを用いる必要があった。最近、より環境にやさしく安価な触媒として炭素が注目され、スルホ基や弱酸性の官能基が導入された炭素がセルロース加水分解反応の触媒となることが報告されている。しかしながら、炭素の構造が複雑なため、その触媒作用は不明の点が多い。本研究では一次粒子が無孔性のカーボンブラックを種々の方法で酸化処理し、モデル触媒として利用した。これら酸化カーボンブラックの微細構造や表面化学を分析し、セルロース加水分解反応における触媒活性との関係を調べた。特に酸性含酸素官能基の種類や含酸素官能基の位置(炭素外表面や細孔内等)、エッジサイトの効果、炭素六角網面サイズの影響等を調べ、触媒作用の解明を試みた。また電気化学的耐久性能が良好であるポロンドープダイヤモンドパウダーを担体として鉄を担持し酸素還元反応触媒を調製し、酸素還元反応における触媒活性因子の解明を試みた。

3. 研究の方法

(1)カーボンブラックとして一次粒子径が 13 nm と小さく、ストラクチャーの発達度も低い旭カーボン社製サンブラック SB935 (SB) を用いた。SB を硝酸酸化 (N_SB)、空気酸化 (air_SB)、オゾン酸化 (Oz_SB) し含酸素官能基(OFGs)を導入した。Oz_SB を N₂ 雰囲気下で 500 °C で熱処理し OFGs を部分的に除去した Oz_HT_SB も調製した。調製した SB 試料に対し TEM 観察、窒素吸脱着測定、昇温脱離(TPD)測定、XPS 測定、電子スピン共鳴 (ESR) 測定、水分散性試験を行った。また TPD プロファイルを波形分離し各試料に導入された OFGs の同定および定量を行った。さらに TPD および XPS 測定結果より試料の外表面のみに存在する OFGs の量を近似的に求めた。セルロースの加水分解試験は SB 試料 0.05 g と粉碎処理した微結晶セルロース 0.324 g をオートクレーブに入れ、精製水 40 ml とともに 180 °C で 1 h 加熱することで行った。反応後の水溶性生成物は HPLC を用いて定量し、セルロース転化率は反応前後での固体成分の減少量から算出した。

(2) ポロンドープダイヤモンドパウダーの酸素還元反応活性について調査した。粒径や表面化学が異なるポロンドープダイヤモンドパウダーを調製した後、フタロシアニンおよびジシアンジアミドをカーボンナイトライドの前駆体として活用して、これらを鉄のアンカーポイントとしポロンドープダイヤモンドパウダーに担持することで触媒調製を行い、酸素還元電流および反応電子数を測定した。

4. 研究成果

Fig. 1 に加水分解反応の結果を無触媒 (blank) の場合と比べ示す。未処理の SB を添加してもセルロース転化率は blank と比較してほぼ同じであったが、酸化処理を行った試料についてはどの場合も触媒効果が見られた。中でも N_SB、Oz(5)_SB、Oz(10)_SB については転化率がおよそ 60 % となり非常に高い活性を示した。

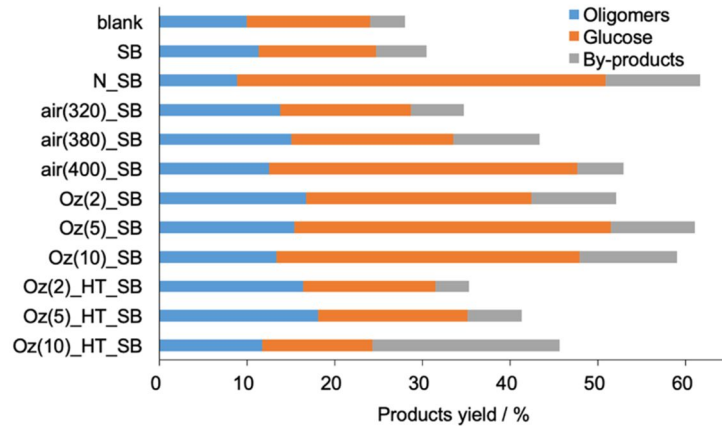


Fig. 1 Yield of each product formed by the cellulose hydrolysis at 180 °C for 1h over the prepared SB catalysts. Note that the full length of each bar corresponds to the total conversion of cellulose.

次にセルロースの転化率と試料の様々な構造パラメーターの関係を調べた。その結果、カーボンブラックの細孔構造、エッジサイト量、スピン濃度、炭素網面サイズとは相関は見られなかった。既往の研究では、炭素ベール面とセルロース分子が CH- π 相互作用等の分子間力で引き合い、細孔内やエッジサイトにセルロース分子が吸着することで α -1,4-グリコシド結合が歪み、酸性含酸素官能基による加水分解が促進されるとされてきた。しかし、本研究から少なくともこれらのパラメーターはセルロース加水分解の主要な活性因子ではないことが確認された。今回のような水熱処理条件下ではカルボン酸無水物およびラク톤は加水分解によりカルボキシル基およびフェノール性水酸基になっていると推測される。したがって、水熱処理中に SB 試料に存在するカルボキシル基量は TPD プロファイルの波形分離より得られたカルボキシル基と、カルボン酸無水物およびラク톤が加水分解して生成したカルボキシル基の和となる。同様にフェノール性水酸基量は波形分離より得られた量とラク톤の加水分解由来のフェノール性水酸基の和となる。これらの“in situ”カルボキシル基と“in situ”フェノール性水酸基のうち試料の外表面にあるものだけを求め、それぞれに対してセルロース転化率との関係を調べた (Fig. 2a, b)。しかし、図に示すように相関はそれほど良くない。

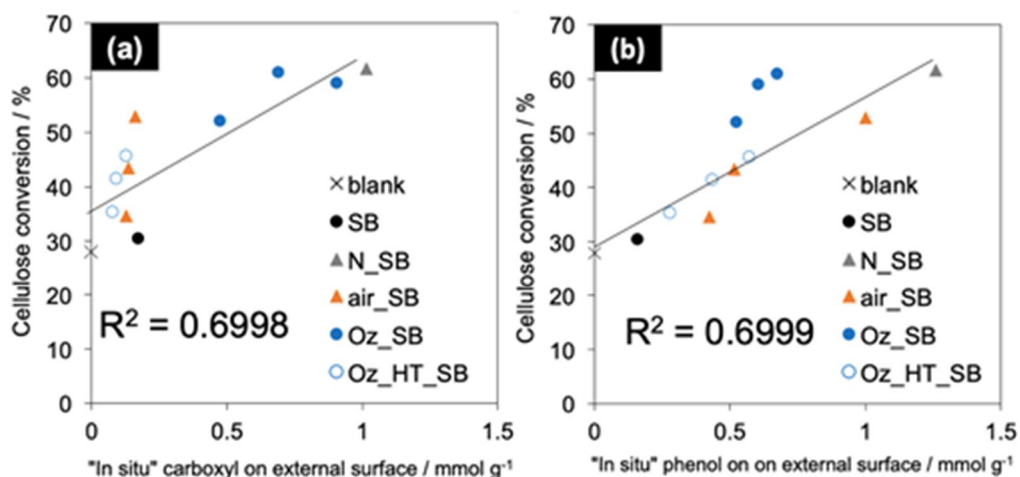


Fig. 2 Scatter plots of the cellulose conversion against the number of “in situ” carboxyl (a) and “in situ” phenol groups (b) on the external surface.

そこで、外表面に存在する“in situ”カルボキシル基と“in situ”フェノール性水酸基の和で同様にプロットしたところ、外表面の酸性含酸素官能基量が 1.5 mmol g^{-1} までの範囲において明確な相関を示した (Fig. 3)。この結果は、外表面のカルボキシル基とフェノール性水酸基どちらも触媒として働いており、しかもそれらの触媒活性が同等であることを示している。Fig. 3 で N_SB のプロットが相関から外れているのは、この試料にはセルロース分子が進入出来ないウルトラミクrop孔が多くあり、その内壁の OFGs も評価されているためである。

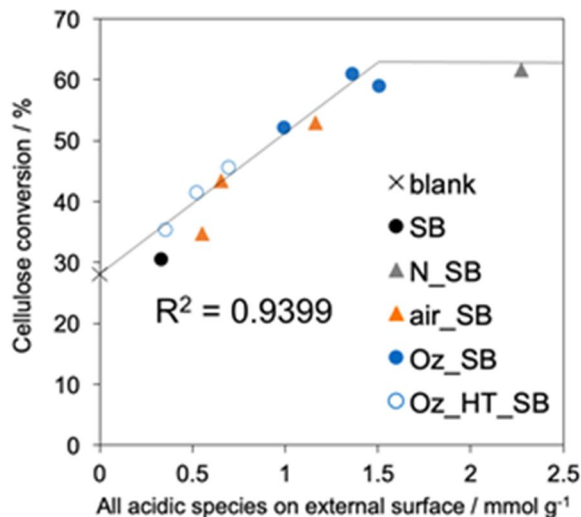


Fig. 3 Relationship between the cellulose conversion and the total number of “in situ” acidic species on the external carbon surface.

(2) Fig. 4 に粒径および表面化学が異なるポロンドープダイヤモンドパウダーとフタロシアニン鉄を担持した時の酸素還元電流値を示す。表面化学が酸素末端と比較して水素末端となっているポロンドープダイヤモンドパウダーにフタロシアニン鉄を担持した条件において白金系触媒と同等レベルの極めて高い活性が見られた。一方でポロンドープダイヤモンドパウダーの粒径が大きい条件においては高い活性は確認されなかった。遷移金属である鉄を担持する際、担体の粒子径及び表面化学が酸素還元活性向上の大きな因子になることを明らかにした。

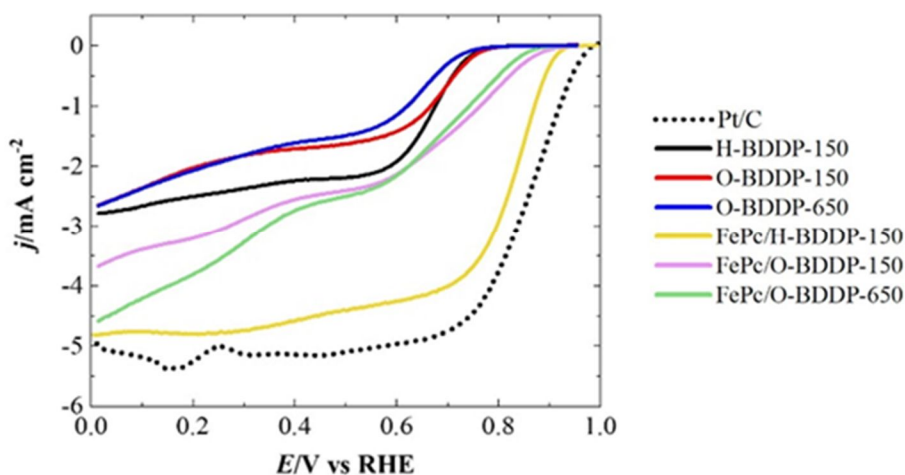


Fig. 4 ORR polarization curves derived from the RRDE tests during the ORR for Pt/C, H-BDDP-150, O-BDDP-150, O-BDDP-650, FePc/H-BDDP-150, FePc/O-BDDP-150 and FePc/O-BDDP-650 catalysts in O_2 -saturated 0.1 M KOH solution at electrode rotation rate of 1600 rpm. Scan rate of 5 mV s^{-1} .

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 0件）

1. 著者名 Atsushi Gabe, Akira Takatsuki, Masahiko Hiratani, Masato Kaneeda, Yoshiaki Kurihara, Takayuki Aoki, Hiroki Mashima, Takafumi Ishii, Jun-ichi Ozaki, Hiroto Nishihara, and Takashi Kyotani	4. 巻 12
2. 論文標題 In-Depth Analysis of Key Factors Affecting the Catalysis of Oxidized Carbon Blacks for Cellulose Hydrolysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 892-905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c04054	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 Alemany-Molina Gabriel, Martinez-Sanchez Beatriz, Gabe Atsushi, Kondo Takeshi, Cazorla-Amoros Diego, Morallon Emilia	4. 巻 446
2. 論文標題 Exploring the effect of surface chemistry and particle size of boron-doped diamond powder as catalyst and catalyst support for the oxygen reduction reaction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 142121 ~ 142121
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2023.142121	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5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 我部篤, 高月瑛, 平谷正彦, 金枝雅人, 栗原祥晃, 青木崇行, 間嶋寛紀, 石井孝文, 尾崎純一, 西原洋知, 京谷隆
2. 発表標題 セルロースの加水分解反応における酸化カーボンブラックの触媒作用の解明
3. 学会等名 炭素材料学会 年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 我部篤, 高月瑛, 平谷正彦, 金枝雅人, 栗原祥晃, 青木崇行, 間嶋寛紀, 石井孝文, 尾崎純一, 西原洋知, 京谷隆
2. 発表標題 セルロースの加水分解反応における酸化カーボンブラックの触媒作用の解明
3. 学会等名 炭素材料117委員会第338回委員会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西岡怜樹, 我部篤
2. 発表標題 炭素表面に存在する含酸素官能基の制御によるセルロース加水分解活性点の創製
3. 学会等名 高専シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長野太洋, 我部篤
2. 発表標題 酸点の種類と量が制御された炭素系セルロース加水分解触媒の開発
3. 学会等名 第25回 化学工学会学生大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Alemany-Molina Gabriel, Martinez-Sanchez Beatriz, Gabe Atsushi, Kondo Takeshi, Cazorla-Amoros Diego, Morallon Emilia
2. 発表標題 Exploring the effect of surface chemistry and particle size of boron-doped diamond powder as catalyst and catalyst support for the oxygen reduction reaction
3. 学会等名 Carbon 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022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			
スペイン	アリカンテ大学 材料科学研究所			