

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02718

研究課題名(和文)メタルフリー固体触媒の開発

研究課題名(英文)Metal-free and heterogeneous catalysts

研究代表者

仁科 勇太(Nishina, Yuta)

岡山大学・異分野融合先端研究コア・研究教授

研究者番号：50585940

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属に頼らない"カーボン触媒"の概念を構築することを目指し、カーボンの構造や官能基を変えることで反応性を確認した。この研究を通して、カーボンに窒素原子を組み込むことや、ラジカルを増やすことが、触媒活性に効果的であることが分かった。また、カーボン表面の酸素官能基を切断することで、ラジカルを増やすことが可能であることも分かった。窒素を含むカーボンは、ニトロ基の還元や酸素の還元触媒として利用できることを明らかにした。また、スチレン、アクリロニトリル、ビニルピリジン、スチレンスルホン酸などの重合にも効果的であることがわかった。詳細な反応メカニズムは、insituESR分光法によって分析した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボン触媒は世界的に研究が盛んになってきているにも関わらず、触媒科学としての基礎的な検討が欠けていると感じている。そこで申請者は、カーボンの組成を系統的にコントロールし、化学修飾によりナノ～原子・分子レベルで構造を変え、in situ分析などを通して触媒活性が発現するメカニズムを解明(場合によっては過去の研究事例を否定)するとともに、高活性化・高選択性の発現・新反応の開拓を実現するためのカーボン触媒の設計指針を確立することが重要であるとの考えに至った。なぜカーボンが、金属触媒に似た反応や異なる選択性を示すのかを明らかにすることが、本研究の意義である。

研究成果の概要(英文)：Aiming to build the concept of "carbon catalyst" that does not rely on metal species, this research confirmed the reactivity of carbon materials by changing their structure and functional groups. Through this research, it was found that incorporating nitrogen atoms into carbon and increasing radicals are effective for catalytic activity. It was also found that it is possible to increase radicals by cleaving oxygen functional groups on the carbon surface. It was clarified that nitrogen-doped carbon can be used as a catalyst for the reduction of nitro groups and reduction of oxygen molecules. The carbon material was also found to be effective for the polymerization of styrene, acrylonitrile, vinylpyridine, and styrene sulfonic acid. The detailed mechanism was analyzed by in situ ESR spectroscopy.

研究分野：材料化学、合成化学

キーワード：カーボン 触媒

1. 研究開始当初の背景

触媒は、固体触媒と分子触媒、無機(金属)触媒と有機(炭素)触媒に大別できる。金属固体触媒は、生成物の精製や触媒の再利用において有利であり、担体と触媒活性を示す金属の組み合わせを網羅的にスクリーニングすることにより、工業化に資する優れた活性や耐久性を有する触媒が開発されてきた。たとえばアンモニア合成用触媒は、様々な金属の種類と割合を変えて数万種もの触媒を作製して活性を試験し、最終的に鉄-酸化カリウム-酸化アルミニウム系の触媒に到達したといわれている(図1A)。金属錯体触媒は、1953年のZiegler-Natta触媒を皮切りに、精密重合や精密有機合成の触媒として精力的に研究され、金属まわりの立体や電子状態を配位子の設計によって制御し、高機能化や新反応の開発が行われている(図1B)。このように金属系触媒は、1835年のBerzeliusの発見以降、常に触媒研究の中心の材料であったが、近年は資源問題や環境への影響から、金属を用いない触媒の研究が注目されている(図1C, 1D)。

有機系触媒も、均一系分子触媒と不均一系固体触媒に分類され、前者に関しては2000年にアミノ酸の一種であるプロリンがアルドール反応の触媒としてはたらくことが示されて以来、丸岡の相間移動触媒【Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 1549】や寺田らのキラルプレンステッド酸有機分子触媒など、不斉反応の触媒として開発されている【Terada, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 5365】(図1C)。一方、研究代表者は、調製が容易で繰り返し使用も可能なカーボン系固体触媒に着目している。意外にも、カーボンを触媒として利用した初めての例は1925年に報告されており、その内容は活性炭を触媒に用いる酸化反応である【Rideal, *J. Chem. Soc.*, 1925, 127, 1347】。また、固体硫酸としてカーボン触媒の研究が原らにより行われているものの【Hara, *Nature* 2005, 438, 178.】、その他の有機合成反応に関してはごく最近(2010年以降)になって研究が進められるようになったばかりであり、反応メカニズムや活性点に関して未解明な点が多く、触媒開発は試行錯誤に頼っている。そこで本研究では、カーボンの化学修飾によりナノ~原子・分子レベルで構造を制御し、触媒活性が発現するメカニズムを解明することにより学術性を高めるとともに、高活性化を達成するための指針を確立する(図1D)。

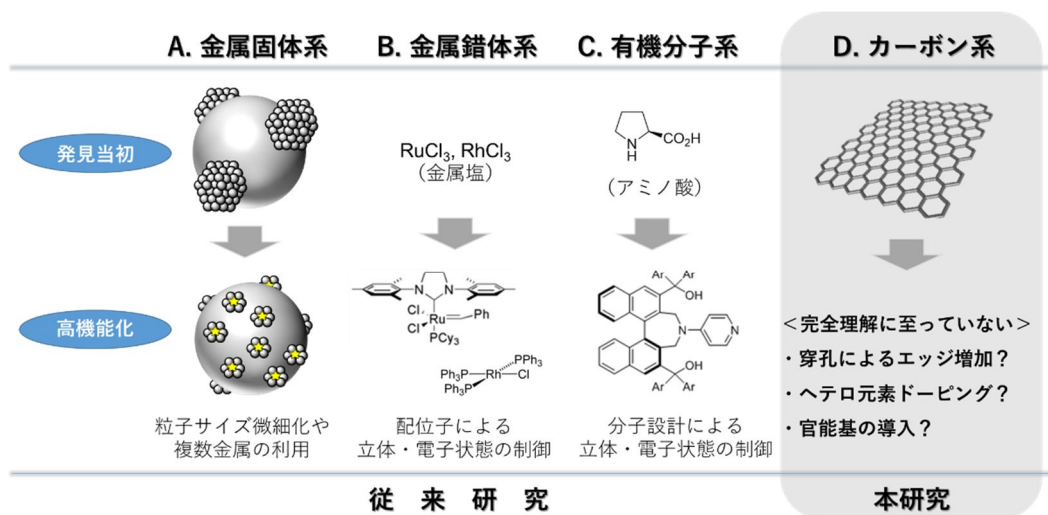


図 1. 本研究で取り組むカーボン触媒と従来の触媒の比較。カーボン触媒は高機能化の指針が未確立であるため、本研究でメカニズムや活性点を明らかにする。

## 2. 研究の目的

カーボン触媒の活性点は、エッジに位置するラジカル種やヘテロ元素近傍の電子的偏りをもつ炭素原子と考えられているが、未解明なことがほとんどである。唯一、燃料電池の電極触媒として酸素還元活性を示す活性点だが、ピリジン状窒素原子に隣接する炭素原子であることが明らかになっている【Nakamura, *Science*, 2016, 351, 361】。しかしグラフェンなどのカーボンは、不活性な共役平面が大部分を占めており、活性点の割合が著しく少なく、そのままでは触媒活性が低い。本研究では、カーボンの平面内にも活性点を構築すべく、穿孔によるエッジ部位の増加や炭素原子の電子状態を変えるためのヘテロ元素を導入する(図2)。

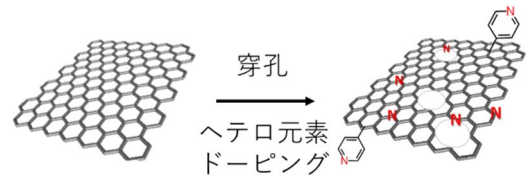


図2. カーボン面内に活性点を構築する。

カーボンは厳密に構造を決定することが困難であり、触媒活性点の原子・分子レベルでの構造やメカニズムが十分解明できておらず、性能向上(たとえば高活性化)の指針を立てづらいという問題がある。この問題を克服するため、研究代表者はカーボンのモデルとなる低分子(多環芳香族化合物)に着目した。過去の文献を調査したところ、官能基を導入したフェナレンは塩基の存在下、芳香族ヨウ化物から芳香族ラジカルを生じさせるという論文に辿り着いた【Mandal, *Acc. Chem. Res.* 2017, 50, 1679】(図3)。このような分子でカーボン触媒の活性部位を解明できれば、従来の試行錯誤に依存するカーボン触媒の開発から脱却し、高活性なカーボン触媒のデザインが可能になる。

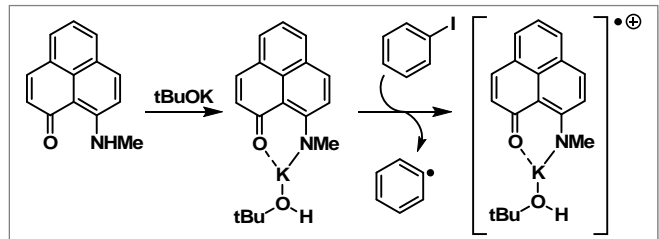


図3. 官能基化した多環芳香族化合物による、芳香族ラジカルの発生。カーボン触媒のモデルになると考えている。

## 3. 研究の方法

### カーボン触媒の作製と構造解析

グラフェンの穿孔によるエッジの増量や化学修飾によるヘテロ元素や官能基の導入により、構造の異なるカーボン触媒を複数作製し、構造解析を行った。所有しているXPS(図4)、XRD、AFM、ESR等を用いてカーボンの構造を詳細に解析することにより一貫した解釈が可能になり、研究項目で実施した触媒活性と構造の相関を得るための試料を作製した。

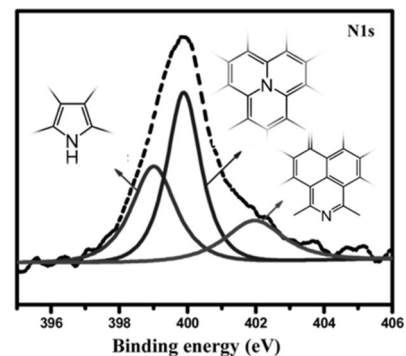


図4. 窒素ドーピンググラフェンのXPS解析の一例。

### 触媒反応の開拓・検討

で作製したカーボンを触媒として用い、反応性を調査した。従来は金属触媒が主に用いられている酸化のカップリング反応、還元のカップリング反応、酸化反応、還元反応に着目し、カーボン触媒での代替を目指して活性を評価した。その結果、ニトロ基の還元、酸素の還元、重合などに適用できることが分かった。また、触媒活性とカーボンの構造の相関を得ることで、優れた活性を有するカーボン触媒の構造を提案し、研究項目の実施に活かした。

## 反応中間体の同定

反応を *in situ* で追跡することにより，中間体を同定し，メカニズムを明らかにした。これにより反応条件（温度，雰囲気，溶媒，時間など）を適切に設定することが可能になった。

## カーボン触媒の構造制御による高機能化

研究項目 - によって導き出された触媒設計に基づき，カーボン触媒の活性点を増やすことにより，活性の高い触媒を創出した。

## 4. 研究成果

ラジカルの寄与を *in situ* ESR により分析した（図 5a）。カーボンラジカル（図 5b）は安定で直接観察が可能であったが，不安定なラジカル種の同定には，スピントラップ剤を用い（図 5c），安定ラジカルに誘導した後に構造を決定した。

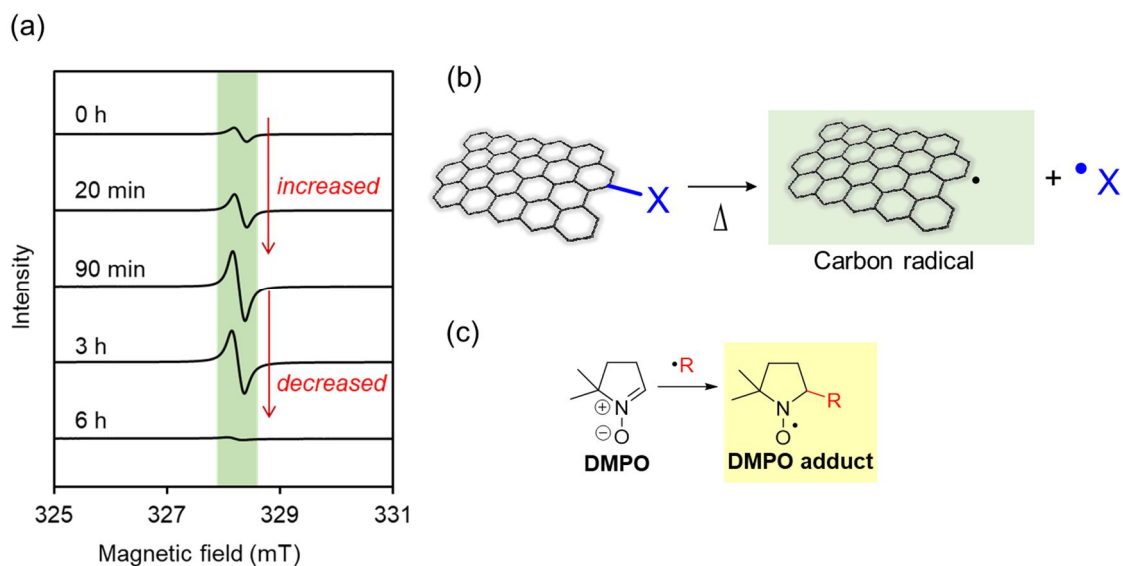


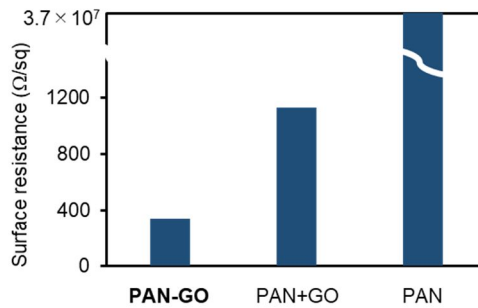
図 5. ESR によるラジカルの挙動解析

カーボン上のラジカルを利用して，ポリマーを合成した。スチレン，アクリロニトリル，ビニルピリジン，スチレンスルホン酸ナトリウムをモノマーとして用いることができた。重合と同時に，一部のポリマーはカーボン上にグラフト化された。グラフト化率を図 6a に示す。ポリアクリロニトリル（PAN）との複合体は，低い抵抗値を示した（図 6b）。また，ポリビニルピリジン（PVP）との複合体は，ピリジンに由来する塩基性により，ベンズアルデヒドとマロノニトリルとの Knoevenagel 反応の触媒として利用できた（図 6c）。また，ポリスチレンスルホン（PSS）酸との複合体は，スルホン酸に由来する酸性により，エステル化触媒として利用できた（図 6d）。このように，カーボンに触媒としてポリマーを合成し，得られたポリマー複合体をさらに触媒として利用するという新コンセプトを実証した。

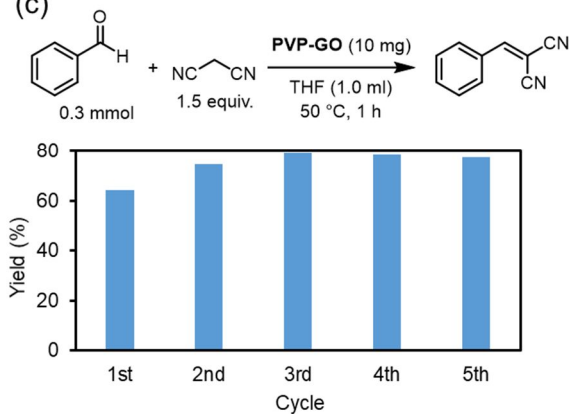
(a)

Monomer	Polymer ratio (wt)
Styrene (ST)	8%
Acrylonitrile (AN)	46%
4-Vinylpyridine (VP)	46%
Sodium <i>p</i> -styrenesulfonate (SS)	45%

(b)



(c)



(d)

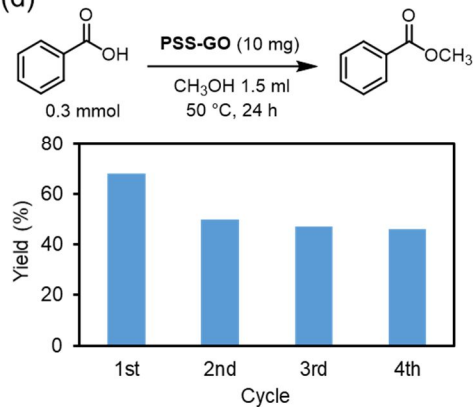


図 6. カーボンとポリマーの複合体：合成と物性，触媒応用。

また，カーボン上のラジカルと触媒活性に相関があることを見出した。ニトロベンゼンの水素化反応において，様々なカーボン材料を適用し，その収率を求めた。同時に，各カーボンの分析（窒素含有量，酸素含有量，比表面積，ラジカル量）を行った。その結果，収率とラジカル量に良い相関関係があることが分かった（図 7）。これは，カーボン触媒の設計における重要な指針である。

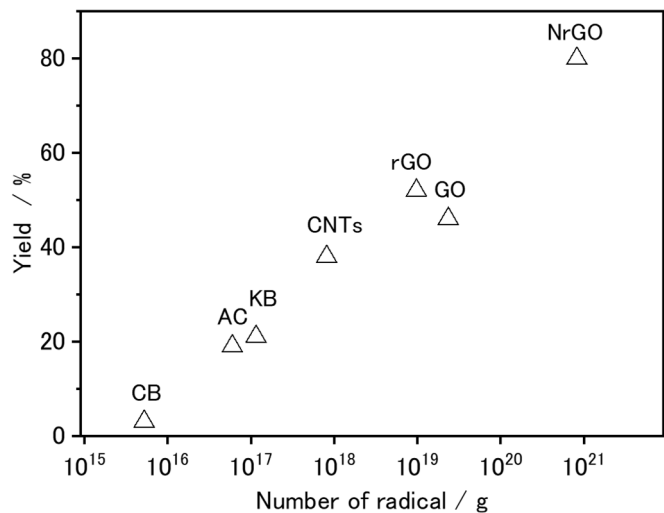


図 7 ラジカル量と収率の関係。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 R. Khan, Y. Nishina	4. 巻 51
2. 論文標題 Grafting redox-active molecules on graphene oxide through diamine linker: the length optimization for electron transfer	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Trans	6. 最初と最後の頁 1874
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT03197J	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 Y. Zhou, Y. Nishina	4. 巻 2
2. 論文標題 Bottom-up synthesis of nitrogen-doped nanocarbons by a combination of metal catalysis and a solution plasma process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale Adv.	6. 最初と最後の頁 4417
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0na00327a	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 -
1. 著者名 Y. Hori, K. Kubo, Y. Nishina	4. 巻 -
2. 論文標題 Unveiling the Mechanism of Polymer Grafting on Graphene for Functional Composites: The Behavior of Radicals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromol. Rapid Commun.	6. 最初と最後の頁 2000577
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202000577	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 M. S. Ahmad, Y. Nishina	4. 巻 12
2. 論文標題 Graphene-based carbocatalysts for carbon-carbon bond formation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 12210-12227
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NR02984J	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 R. Khan, R. Nakagawa, B. Campeon, Y. Nishina	4. 巻 12
2. 論文標題 A Simple and Robust Functionalization of Graphene for Advanced Energy Devices	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 12736-12742
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b21082	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 該当する

1. 著者名 El-Hout, S. I.; Zhou, Y.; Kano, J.; Uchida, Y.; Nishina, Y.	4. 巻 150
2. 論文標題 Dehydrogenative Coupling of Toluene Promoted by Multi-Walled Carbon Nanotubes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catal Lett	6. 最初と最後の頁 256-262
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10562-019-02951-z.	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 該当する

1. 著者名 Pierre Yves Blanchard, Paulo Henrique M. Buzzetti, Bridget Davies, Yannig Nedellec, Emerson Marcelo Giroto, Andrew J. Gross, Alan Le Goff, Yuta Nishina, Serge Cosnier, Michael Holzinger	4. 巻 6
2. 論文標題 Electrosynthesis of Pyrenediones on Carbon Nanotube Electrodes for Efficient Electron Transfer with FAD dependent Glucose Dehydrogenase in Biofuel Cell Anodes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 5242-5247
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/celec.201901666	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 該当する

1. 著者名 Muhammad Sohail Ahmad, Huixin He, Yuta Nishina	4. 巻 21
2. 論文標題 Selective Hydrogenation by Carbocatalyst: The Role of Radicals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 8164-8168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b02432	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 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yuta Nishina
2. 発表標題 Metal-free Carbocatalysts for Hydrogenation Reactions
3. 学会等名 Pacifichem 2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuta Nishina
2. 発表標題 Chemical and electrochemical exfoliation of graphite in a large scale
3. 学会等名 TNT2020（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 仁科勇太
2. 発表標題 有機化学の視点で取り組む炭素材料科学：触媒や薬剤輸送への展開
3. 学会等名 日本薬学会第142年会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

機能分子工学研究室 <a href="http://www.tt.vbl.okayama-u.ac.jp/">http://www.tt.vbl.okayama-u.ac.jp/</a>
--------------------------------------------------------------------------------------------------



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
---------	---------