

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656499

研究課題名(和文) 広範な有機合成反応に活性を示す多機能メタルフリー窒素ドーブ炭素触媒の開発

研究課題名(英文) Nitrogen-doped carbon materials as multi-task metal-free catalysts

研究代表者

荒井 正彦 (Arai, Masahiko)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60125490

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：炭素材料にアンモオキシデーション法により窒素を導入して金属、金属酸化物に代わり得るメタルフリー多機能炭素触媒の開発を目標とした。種々の条件で窒素をドーブした炭素材料をアルカリや金属が触媒となる有機反応に応用して、その触媒機能を調べた。窒素ドーブ炭素はベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルのKnoevenagel縮合に活性を示し、活性と導入された窒素の中でピリジン型窒素量との間に良い相関が認められた。ヒドラジンによるニトロベンゼン還元にも活性が認められ、炭素表面上の窒素と酸素の総量で変化することが分った。更に、キサントフェンの空気酸化にも触媒活性を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：The present work aims to develop metal-free multifunctional carbon-based catalysts by doping nitrogen species to parent carbon materials. The nitrogen doping has been performed by heat treatment in a stream of ammonia and air under different conditions and the carbon materials so prepared have been applied for different organic reactions that are known to be catalyzed by alkali and metal catalysts. The nitrogen-doped carbon materials were active for Knoevenagel condensation, reduction of nitrobenzene with hydrazine, and aerobic oxidation of xanthene. There were a few different types of nitrogen species on the carbon surface and catalytically active species were believed to depend on the reactions examined. For Knoevenagel condensation, there was a good correlation between the activity and the amount of pyridine-type nitrogen species. The activity for nitrobenzene reduction was correlated with the amount of nitrogen and oxygen species present on the carbon surface.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 反応工学・プロセスシステム

キーワード：機能性炭素 メタルフリー炭素触媒 窒素ドーブ

1. 研究開始当初の背景

近年、いくつかの機能化炭素材料が報告されている。Todaらは糖類から調製した無定形炭素を硫酸処理すると固体酸触媒として機能することを示した[1]。また、Ozakiらは窒素とホウ素のいずれかあるいは両者を含む炭素材料をポリマーから調製し、これらが燃料電池のカソード電極として優れており、現在用いられている白金触媒の代替となりうることを明らかにした[2-4]。窒素ドーブした炭素材料を調製する方法としては、Faviaらの炭素材料をアンモニアと空気中でコールドプラズマ処理する方法[5]、およびBitterらの窒素含有有機物(アセトニトリル、ピリジンなど)の気相析出法が最近報告されている[6]。窒素ドーブのもう一つの方法に炭素材料をアンモニアと空気の混合ガスで高温処理するアンモオキシデーション法(AO法)が古くから知られている[7-14]。また、最近ではグラファイト状あるいはメソポーラス炭化窒素の調製も報告されている[15,16]。以上のように窒素ドーブ炭素材料は種々知られおり、これらは酸化触媒やカソード電極として用いられたが、窒素ドーブした炭素を固体塩基触媒として用いた例はBitterら[6]およびJinら[16]の報告のみであった。

反応プロセスの高効率化のためには反応後の分離・リサイクル操作が容易な固体触媒の利用が望まれる。しかし、固体酸触媒は既存の工業プロセスで既に多数の応用例があるのに対し、固体塩基触媒の実用例は少なく、さまざまな反応に対し高性能な触媒の開発が望まれているのが現状である[17,18]。

- [1] M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, *Nature*, 438 (2005) 178.
- [2] J. Ozaki, S. Tanifuji, N. Kimura, A. Furuichi, A. Oya, *Carbon* 44 (2006) 1298.
- [3] J. Ozaki, T. Anahara, N. Kimura, A. Oya, *Carbon* 44 (2006) 3348.
- [4] J. Ozaki, N. Kimura, T. Anahara, A. Oya, *Carbon* 45 (2007) 1847.
- [5] P. Favia, N. De Vietro, R. Di Mundo, F. Fracassi, R. d'Agostino, *Plasma Process Polym.* 3 (2006) 66.
- [6] S. van Dommele, K. P. de Jong, J. H. Bitter, *Chem. Commun.* (2006) 4859.
- [7] E. K. Rideal, W. M. Wright, *J. Chem. Soc. (London)* (1926) 1813.
- [8] B. Stöhr, H. P. Boehm, R. Schlögl, *Carbon* 29 (1991) 707 and references therein.
- [9] J. Mrha, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 31 (1966) 715.
- [10] H. P. Boehm, G. Mair, T. Stöhr, A. R. de Rincón, B. Tereczki, *Fuel* 63 (1984) 1061.
- [11] H. P. Boehm, A. R. de Rincón, T. Stöhr, B. Tereczki, A. Vass, *J. Phys. Chim. Biol.*, Paris, 84 (1987) 1449.
- [12] P. Vinke, M. van der Etjk, M. verbree, A. F. Volskamp, H. van Bekkum, *Carbon* 32 (1994) 675.
- [13] P. J. J. Jansen, H. van Bekkum, *Carbon* 32 (1994) 1507.

- [14] P. Pietrzak, H. Wachowska, P. Nowicki, K. Babel, *Fuel Proc. Technol.* 88 (2007) 409.
- [15] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J.M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 4893.
- [16] X. Jin, V.V. Balasubramanian, S.T. Selvan, D.P. Sawant, M.A. Chari, G.Q. Lu, A. Vinu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 7884.
- [17] H. Hattori, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 537.
- [18] K. Tanabe, W. F. Holderich, *Appl. Catal. A: Gen.*, 181 (1999) 399.

2. 研究の目的

以上を背景として、先ず、窒素ドーブカーボン材料の固体塩基触媒としての可能性・有用性を把握することを第1段階の目的とした。炭素表面にドーブした窒素の電子が塩基性を示すことは容易に予想され、また、窒素ドーブにより近傍炭素の電子状態も変化することが考えられた。これらが塩基触媒としての性能にどのように反映されるか調べることとした[19]。反応実験とともに炭素触媒表面に存在するヘテロ原子(窒素、酸素)の量と性質をX線光電子分光法等で調べ、触媒活性を担う表面構造の解明を試みた。更に、第2段階として、金属や金属酸化物が触媒となる化学反応に窒素ドーブ炭素を応用して、その触媒性能を調べた。窒素や酸素等のヘテロ元素をドーブした炭素材料が、金属や金属酸化物に代わり得る多機能なメタルフリー触媒として期待できるかどうか可能性を探ることとした。

- [19] 宮田清蔵監修, 白金代替カーボンアロイ触媒, シーエムシー出版, 2010.

3. 研究の方法

(1) 窒素ドーブ炭素の作製

炭素基質として活性炭(AC)および焼成したポリアクリロニトリル(PAN)を用いた。これらをアンモニア-空気混合ガスまたは一酸化窒素気流中で高温処理し、窒素ドーブを行った。表面元素濃度はXPS測定により算出し、塩基点量は酸塩基滴定により測定した。

(2) 触媒活性の評価

テスト反応としてベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルのKnoevenagel縮合反応, キサンテンの空気酸化反応, 芳香族ニトロ化合物のヒドラジンによる還元反応を行った。それぞれの反応条件は以下に記す。反応生成物はガスクロマトグラフ(GC)とGC-質量分析で行った。

4. 研究成果

(1) 塩基触媒反応

種々の触媒の活性およびキャラクタリゼーションの結果をTable 1に示す。窒素原子はpyridine型N(1)とpyrrole型N(2)の二種類が確認された。AC系触媒(Entries 1~5)は、窒素ドーブ処理を行うことで窒素原子が導

入され、活性が向上した。PAN 系触媒 (Entries 6~10) は本来の構造中に窒素原子を含むため表面窒素濃度は高いが、ドーブ処理を行わない状態では活性は無かった (Entry 6)。しかし AO 処理を行うことで活性が著しく向上した。AC, PAN のどちらも、高温で AO 処理を行うことでより高活性となった。また、あらかじめ高温で焼成した PAN ほど AO 処理の効果が高かった (Entries 7, 9, 10)。

Table 1 各触媒の触媒活性とキャラクターゼーションの結果

Entry	触媒 ^a	ECC生成 ^c 塩基点量		表面元素濃度(%)			
		(mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	(mmol g ⁻¹)	C	O	N(1)	N(2)
1	AC	6.3	0.426	92.1	7.9	0	0
2	AC-NO-400	20.9	0.484	90	8.4	1.0	0.6
3	AC-NO-800	38.6	0.570	87.2	10.9	1.1	0.8
4	AC-AO-400	26.1	0.615	91.3	6.1	1.8	0.8
5	AC-AO-800	71.2	0.758	87.8	8.1	2.1	2.0
6	PAN(200) ^b	10.8	0.342	75.2	8.8	12.7	3.3
7	PAN(200)-AO-400	74.9	0.592	71.9	9.1	10.9	8.1
8	PAN(200)-AO-600	153.	0.964	73.5	5.6	14.6	6.3
9	PAN(400)-AO-400	129.	0.811	78.7	6.6	8.5	6.2
10	PAN(500)-AO-400	199.	1.122	66.5	7.3	17.3	8.9

^a 材料・処理ガス・処理温度^b カッコ内の数字は焼成温度

^c 反応温度80°C, 反応時間1h, 無触媒の場合3.2 mmol h⁻¹

シアノ酢酸エチル (ECC) 生成速度と塩基点量との間には直線関係が認められた (Fig. 1)。次に、活性が確認された触媒の塩基点量を pyridine 型窒素 N(1) に対してプロットした結果を Fig. 2 に示す。N(1) の増加に伴い塩基点量も増加しており、N(1) が活性点構造に大きく影響していると言える。比較のためにピリジンをも均一触媒として用いて反応を行ったところ、活性はほとんど無かった。この結果より、pyridine 型窒素の存在とともに周囲の炭素網面の広がりが必要であると考えられる。これは共鳴効果により窒素原子が環から電子を引きつけることができるためであろう。より高温で焼成した PAN ほど網面構造が発達していることが XRD より確認でき、この結果からも、pyridine 型窒素が広がった炭素網面中に存在していることが触媒活性の発現に重要な役割を果たしていると言える。

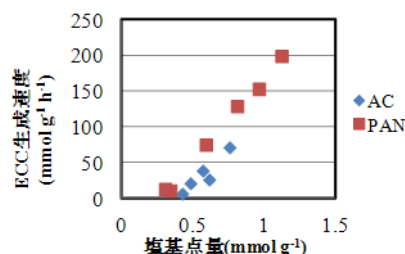


Fig. 1 塩基点量とECC生成速度の関係

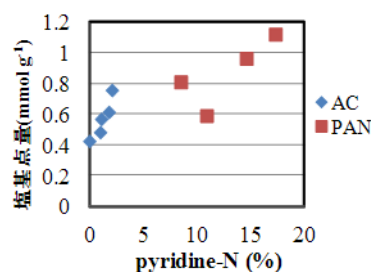


Fig. 2 Pyridine-N と塩基点量の関係

(2)還元反応

Table 2 にニトロベンゼン (NB) の水素化の反応結果を示す。AC の触媒活性は還元処理すると低下したが、酸化処理あるいは窒素ドーブでは逆に上昇した。このような処理による活性変化の違いを明らかにするために、AC 上の酸素種と窒素種の表面濃度を XPS により決定し、これらと触媒活性との関係を調べた。触媒活性は酸素種と窒素種の個々の表面濃度には依存しなかったが、両者の和の増加と共に高くなることが分かった (Fig. 3)。炭素網面構造へヘテロ原子が導入されることに伴う周辺炭素原子の電子状態の変化が触媒としての機能を向上させたと考えられる。

Table 2 Catalytic activities of surface treated carbons for reduction of nitrobenzene with hydrazine hydrate.

Entry	Catalyst	Yield of aniline (%)
1	AC	40.3
2	RAC	36.3
3	OAC	79.8
4	AMAC(800) ^a	47.9
5	AOAC(400) ^a	46.4
6	AOAC(600) ^a	41.5
7	AOAC(800) ^a	47.3
8	OAC ^b	66.8

Reaction condition: Catalyst, 10 mg; NB, 8.5 mmol; hydrazine, 4 cm³; temperature, 100°C; time, 2 h.

^a Preparation temperature was given in the parenthesis.

^b OAC was further ammoxidized at 600°C for 1 h.

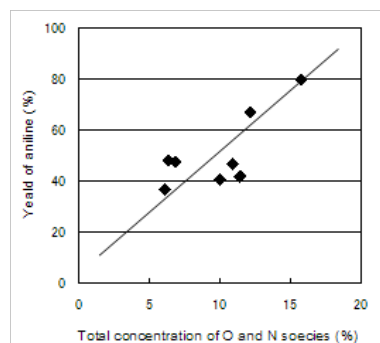


Fig. 3 Influence of the total concentration of O and N species on the surface of AC upon its activity.

(3)酸化反応

キサントンの酸化は、容積 100 cm³ のテフロン内筒型密閉容器を用い、触媒 100 mg, キサントン 1 mmol, トルエン溶媒 8 cm³, 温度 100 の条件で 4 時間反応を行なった。本反応条件では、生成物としてキサントンのみが生成し、他の生成物は認められなかった。Table 3 は、種々の条件で調製した触媒の XPS で決定した O と N 原子の表面濃度と生成物収率である。窒素ドーピングに用いるガス種で窒素ドーピング量は異なり、NH₃+Air > NH₃ > NO の序列である (Entries 2-4)。NH₃+Air 処理が NH₃ よりも多くの窒素をドーピングできる理由は、酸素が炭素-炭素結合を切断し、窒素導入を促進するためであろう。また、NO 処理時間を長くすると、窒素ドーピング量を増やすことができ、NO 処理 8 時間では NH₃+Air よりも多量の窒素ドーピングが可能である (Entry 6)。

Table 3 から、窒素ドーピングした炭素はキサントン酸化に活性を示し、窒素ドーピングが酸化活性点の生成に与っていることが分かる。しかし、単純にドーピング窒素量のみが触媒の性能を決定する訳ではない (Entry 2,6)。そこで触媒表面を XPS で調べて N1s スペクトルの波形分離を行い、表面に存在する、異なるドーピング窒素種の分布を調べた。しかし、処理条件による分布の顕著な違いは認められなかった。窒素ドーピングカーボンの本反応に対する活性点を明らかにするためには、窒素だけではなく、触媒表面の炭素や酸素の状態の詳細な解析が必要であると思われる。

Table 3 窒素ドーピングカーボンの表面元素濃度と生成物収率

Entry	Catalyst	Atomic Surface Concentration (%)		Yield (%)
		O	N	
1	Fresh AC	8.8	0	11.9
2	NH ₃ -800°C-1h	6.6	2.7	30.9
3	NH ₃ +Air-800°C-1h	6.9	3.4	35.0
4	NO-800°C-1h	13.2	1.8	16.7
5	NO-800°C-4h	13.0	2.5	17.7
6	NO-800°C-8h	8.0	3.8	19.0

上述のように窒素ドーピング炭素は、塩基、金属、金属酸化物が触媒となる有機化学変換 (Kneovenagel 縮合、還元反応、酸化反応) に対して触媒作用を示すことが分った。メタルフリーな炭素系触媒の可能性が示された。今後の課題として、他の性格の異なる有機反応への応用性・適応性の検証、触媒活性を発現する表面構造の解明、高活性化の方法の探索等が挙げられる。何れも興味深い研究課題と考えられる。

5. 主な発表論文等

学会発表 (計 6 件)

1. 芳田 嘉志・渡部 博之・片桐 彩花・藤田 進一郎・荒井 正彦, “表面修飾メタルフリー炭素触媒を用いた芳香族化合物のヒドラジン還元反応”, 化学工学会第 72 年会, 岐阜市, 岐阜大, 3 月 20 日, 2014 年.
2. 座間俊明・芳田嘉志・藤田進一郎・荒井正彦, “PdZn 合金触媒を用いたフェニルアセチレンの選択的水素化”, 第 23 回化学工学・粉体工学研究発表会, 札幌市, 北大, 1 月 31 日, 2014 年.
3. 片桐彩花, 渡部博之, 藤田進一郎, 荒井正彦, “窒素ドーピング炭素の塩基触媒性能に対する調製条件の影響”, 化学工学会第 45 回秋季大会, 岡山, 岡山大, 9 月 16 日, 2013 年.
4. 片桐彩花, 渡部博之, 藤田進一郎, 荒井正彦, “窒素ドーピング炭素の触媒性能評価: Knoevenagel 縮合”, 第 53 回オーロラセミナー, 上川郡東神楽町, ホテル花神楽, 7 月 21 日, 2013 年.
5. S. Fujita, K. Yamada, A. Katagiri and M. Arai, “Nitrogen-doped carbon as a metal-free catalyst for aerobic oxidation of xanthene”, International Symposium on Chemical Reaction Engineering 22, Maastricht Exhibition Convention Center, Maastricht, Netherlands, 9 月 3 日, 2012 年.
6. 山田克明, 藤田進一郎, 荒井正彦, “窒素ドーピングカーボンによるキサントンの空気酸化”, 第 41 回石油・石油化学討論会, 山口市, 山口県教育会館, 11 月 11 日, 2011 年.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒井 正彦 (Arai Masahiko)
北海道大学・工学研究院・教授
研究者番号: 60125490

(3) 連携研究者

藤田 進一郎 (Fujita Shin-ichiro)
北海道大学・工学研究院・講師
研究者番号: 80156869