

# Accounts of Materials & Surface Research

## Catalytic Reactions Associated with Carbon Surfaces

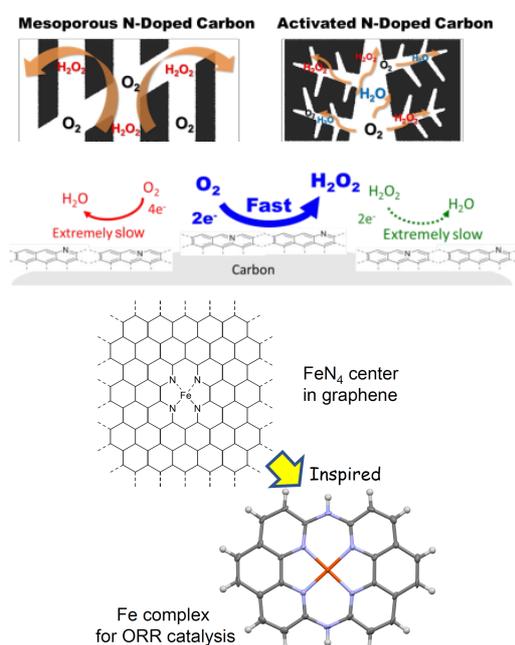
Yuta Nabae

Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology  
2-12-1 S8-26, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, JAPAN  
nabae.y.aa@m.titech.ac.jp

Typical use of carbon materials was traditionally limited to catalytic supports. However, quite recently, they have been used in various chemical reactions being expected to play more important roles other than catalytic supports. This article overviews recent progress on our researches regarding various catalytic reactions associate with carbon surfaces, including (a) electrochemical two-electron reduction of oxygen to form hydrogen peroxide, (b) non-electrochemical aerobic oxidation of alcohols and ketones catalyzed by carbon surfaces, (c) hyperbranched aromatic polymers to functionalize carbon surfaces and their use in heterogenous catalysis, and (d) electrochemical four-electron reduction of oxygen for fuel cells with carbon-based Fe/N/C catalysts and newly designed fourteen-membered macrocyclic Fe complex inspired by FeN<sub>4</sub>-center-embedded graphene.

**Keyword:** oxygen reduction, heterogenous catalysis, N-doped carbon, hyperbranched polymer, fuel cell

Yuta Nabae is an assistant professor in the Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology of the Tokyo Institute of Technology (Tokyo Tech.). He received B.Eng. (2001), M.Eng. (2003) and PhD (2006) degrees from Tokyo Tech., and served as a research fellow at the University of St Andrews in 2006-2008. He joined Tokyo Tech. in 2008 as an assistant professor and started his studies on polymer synthesis and carbon materials. He has a very strong background in physical chemistry including catalysis, electrochemistry and kinetics, and his research interest is being expanded to the synthesis of polymer and carbon materials, and their application in catalysis and fuel cells. He has received many awards including the Catalysis Society of Japan Award for Young Researchers (2017), Encouragement Award of FCDIC (2018) and Publons Peer Review Awards (2018).



## 炭素表面が関わる触媒反応

難波江裕太

東京工業大学物質理工学院材料系

### 1. はじめに

炭素材料は安価で化学的に安定でありながら、数百から2千  $\text{m}^2/\text{g}$  程度の比表面積を簡便に確保できるので、触媒担体として多く利用されてきた。一方で、担体としての利用例に比べれば数は少ないが、炭素材料自身が触媒となり、遷移金属の存在なしに反応が促進されるような化学反応系も存在する。本報では、炭素表面が触媒担体に留まらない働きをする触媒反応系について、筆者らが研究してきた例を紹介する。

### 2. 窒素ドーパカーボンによる酸素に電気化学的還元反応

酸素の電気化学的還元反応のうち、生成物として水を生成する4電子還元反応が、燃料電池や二次電池の空気極における反応として盛んに研究されている。一方、過酸化水素を生成する2電子還元反応は、過酸化水素の新規合成法としての可能性を有しており<sup>1</sup>、こちらも重要な反応である。この2電子還元反応を効率良く進行させる触媒として、筆者らはメソポーラス窒素ドーパカーボン (Mesoporous N-doped Carbon: MNC) に注目している。

MNC は、メソポーラスシリカを鋳型として利用する「ハードテンプレート法」<sup>2</sup>、およびブロック共重合体の自己組織化を利用する「ソフトテンプレート法」<sup>3,4</sup> によって合成することができる。Figure 1 にハードテンプレート法の一例を示す。メソポーラスシリカである KIT-6 中に含窒素モノマーである(1-methyl-1H-1pyrrole-2-yl)methanol (MPM)を含浸させ、重合と炭素化を施した後に、テンプレートを除去する。このようにして非常に高い規則性を有した MNC を合成することができる。前駆体ポリマーの主鎖に窒素を直接導入しているので比較的高濃度 (最大約 10 wt%) の窒素をドーパできる。この MNC を硫酸水溶液

中での酸素の電気化学的還元反応に適用した結果を Figure 2 に示す。回転リング・ディスクボル

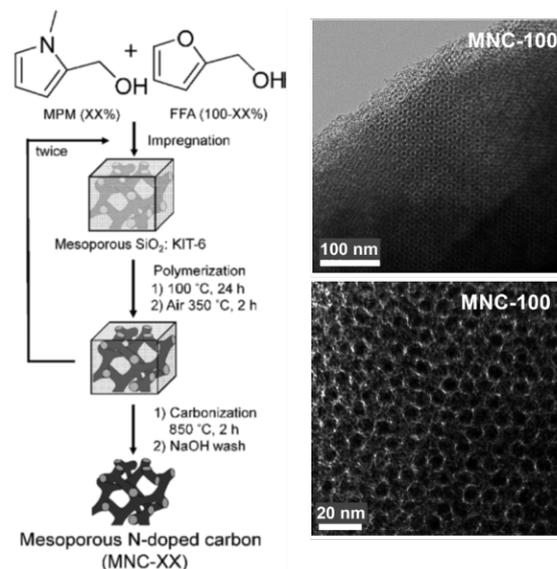


Figure 1. Hard-templated approach for the synthesis of N-doped mesoporous carbon.<sup>2</sup>

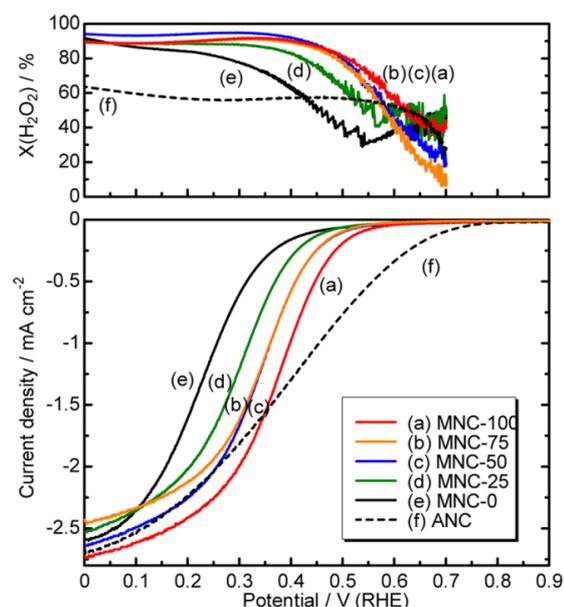
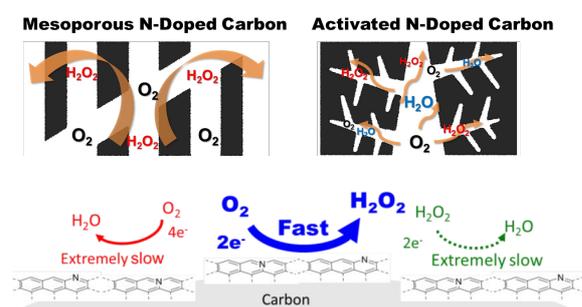


Figure 2. RRDE voltammograms with MNCs in  $\text{O}_2$ -saturated 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .<sup>2</sup>

タンメトリーにおけるディスク電流が(図中下。慣例に従い還元電流を負の値で表示している。)、窒素をドーピングしていないメソポーラスカーボン(e)と比較して、窒素が最大 10 wt%程度ドーピングされた MNC(a-d)でより高電位から観測されており、窒素ドーピングにより酸素還元活性が向上していることが明らかである。またリング電流より算出した過酸化水素選択率(図中上)は、90%を超える高い値となった。一方、メソ孔が豊富な MNC の比較対象として、マイクロ孔が発達した窒素ドーピングカーボン(ANC)も合成し、同様の実験を行ったところ、過酸化水素選択率は低下した。

MNC でこのような高い選択性で過酸化水素が得られる理由について筆者は、MNC のメソ孔が生成した過酸化水素を速やかに排出するのに適しており、逐次還元を抑制しているのではないかと考えている(Figure 3)。また窒素ドーピングカーボンの反応速度解析を、最近筆者らが考案した Nabae モデル<sup>5</sup>を適用した回転リング・ディスクボルタンメトリーによって実施したところ<sup>6</sup>、酸性条件下の窒素ドーピングカーボンは、他の酸素還元反応系(例えば Fe を添加した窒素ドーピングカーボン<sup>7,8</sup> や塩基性条件下の窒素ドーピングカーボン<sup>9</sup>)に比べて、過酸化水素の逐次還元反応の速度が極めて小さいことが分かった。すなわち、酸性条件下の MNC は炭素表面の触媒作用と細孔構造のいずれにおいても、2 電子還元に適した特性を有しているといえる。



**Figure 3.** Schematic of the electrochemical production of  $\text{H}_2\text{O}_2$  over N-doped carbon.<sup>2,6</sup>

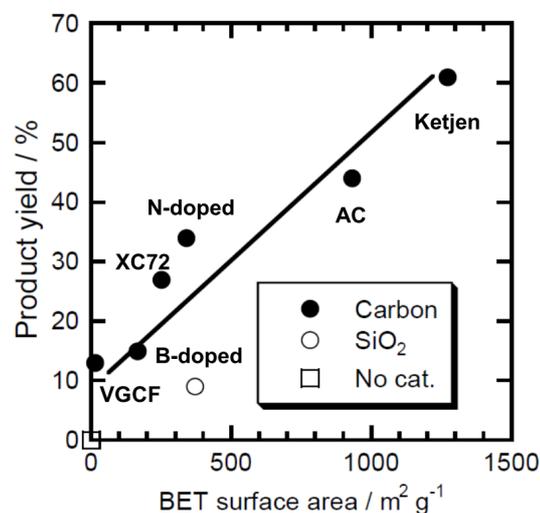
上記のように含窒素ポリマーを熱処理して得たカーボン中の窒素種は、ピリジン型窒素とグラファイト型窒素が大半である。これらの窒素種が酸素還元反応を促進する機序については、

Nakamura らによる優れた総説があるのでそちらを参照されたい。<sup>10</sup>

### 3. 炭素表面が触媒となる酸化反応

炭素表面において酸素分子が活性化されることが分かったので、電極触媒ではない反応系でも、酸素の活性化を伴う反応において炭素材料が触媒になると考え、様々な反応系を検討した。その結果、アルコール類の空気酸化<sup>11</sup>や、アルデヒドを犠牲剤とした Baeyer-Villiger 型酸化<sup>12</sup>において、炭素表面が触媒作用を示すことを見出した。しかし以下に説明するように、触媒作用機構は上記の目論見とは少し異なるようである。

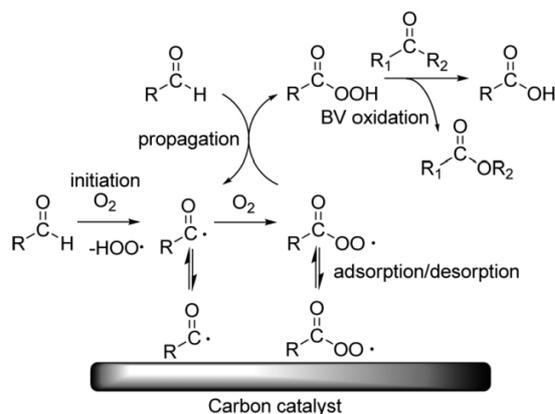
Figure 4 に、アルデヒドを犠牲剤とした Baeyer-Villiger 型酸化反応を、様々な炭素材料を触媒として実施した結果を示す。まず無触媒ではこの反応は進行しない。シリカ表面も比較的low活性である。一方炭素材料は比表面積の増加とともに反応成績が大きく向上した。しかし酸素の電気化学的還元反応で有効だった窒素ドーピング<sup>2</sup>やホウ素ドーピング<sup>13</sup>は、この反応ではあまり効果的ではないように見える。



**Figure 4.** Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone catalyzed by carbon surfaces.<sup>12</sup> Conditions: cyclohexanone 4 mmol, benzaldehyde 4 mmol, carbon 5 mg, 1,2-dichloroethan 10 mL,  $\text{O}_2$ , 50 °C, 4h.

様々な対照実験の結果、現在は本反応における炭素表面の触媒作用機構を Figure 5 のように考えている。反応はラジカル連鎖機構で進行

し、犠牲剤として加えているアルデヒドと酸素分子からアシルラジカルが生成する反応が、開始反応となる。生長反応は、アシルラジカルと酸素からのペルオキシラジカルの生成と、ペルオキシラジカルとアルデヒドからのアシルラジカルと過酸の生成から成る。ここで生じた過酸が反応気質にとっての真の酸化剤であり、過酸からの Baeyer-Villiger 酸化は無触媒で進行する。この反応系に過剰のケトンを加えると反応は進行しない。おそらくケトンの  $\alpha$  位からの水素引き抜き反応が停止反応となるのであろう。炭素表面は、生長反応に必須なラジカル種を活性なまま吸着し、系中のラジカル種の濃度を保つ、所謂バッファーとしての役割を果たしていると考えられる。

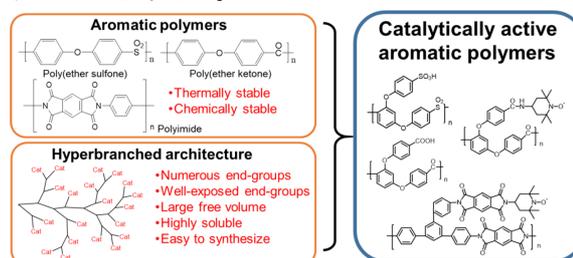


**Figure 5.** Baeyer-Villiger oxidation catalyzed by carbon surfaces.<sup>12</sup>

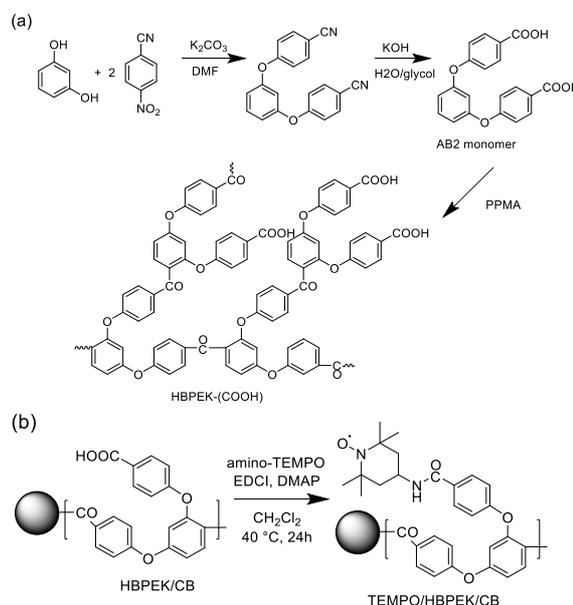
#### 4. ハイパーブランチポリマーによる炭素表面の機能化と触媒反応

ポリエーテルスルホンやポリエーテルケトンなどの芳香族高分子は、化学的・熱的安定性、機械的強度などに優れており、スーパーエンジニアリングプラスチックとして様々な工業分野で利用されているが、触媒材料としてはこれまであまり利用されていない。我々は、芳香族高分子の普遍的な特性が、触媒材料としても好適であると着想し、Figure 6 に示すような、様々な芳香族ポリマーを研究している<sup>14</sup>。芳香族高分子を触媒材料として利用する上で、鍵となるのがハイパーブランチポリマーである。ハイパーブランチポリマーは、a) 末端官能基は主鎖に埋もれず露出しやすいので、末端を触媒活性点とすることで高い反応性が期待できる。b) 多分岐構造

のため、直鎖型ポリマーに比べて自由体積が大きく、ポリマーマトリックス内の物質移動が起こりやすい、c) 溶媒等との親和性が高く、触媒活性点と反応基質が相互作用しやすい、などの性質が期待できるので、触媒材料に適していると考えた。既に、ハイパーブランチ構造を有するポリエーテルスルホンやポリエーテルケトンを合成し、アルコールとカルボン酸のエステル化反応<sup>15,16</sup>、セルロースの加水分解反応<sup>17</sup>、アルコールの部分酸化反応<sup>18-20</sup>などを報告している。さらにこれらのポリマーで炭素表面を修飾することにより、炭素表面とハイパーブランチポリマーの相乗効果によって、効率の良い触媒反応が可能であると考えた。



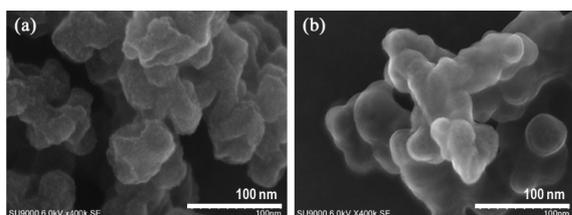
**Figure 6.** Concept of hyperbranched aromatic polymer for use in catalysis.<sup>14</sup>



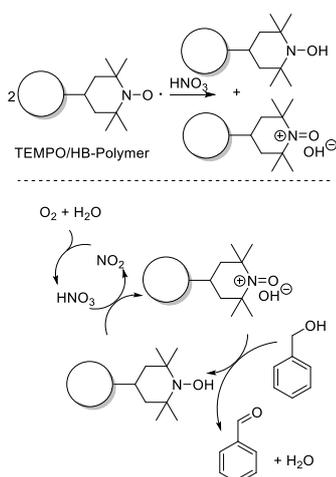
**Figure 7.** Synthesis and (a) hyperbranched poly(ether ketone) and (b) the immobilization of TEMPO.<sup>14</sup>

Figure 7 に筆者らが設計したハイパーブランチ

ポリエーテルケトン合成法を示す。ベンゼン環を A ユニット、カルボン酸を B ユニットとした AB<sub>2</sub>型モノマーを、フリーデル・クラフツアシル化重合に供することにより、多数のカルボン酸末端を有するハイパーブランチポリエーテルケトン合成できる<sup>18</sup>。さらにこのポリマーをカーボンブラック上に固定化し (Figure 8)、カルボン酸末端にニトロキシラジカルの一種である TEMPO ユニートを導入した。前節で言及したアルコール酸化反応は、炭素と TEMPO の共存下で反応が加速されることが分かっていたので<sup>21</sup>、TEMPO ユニートを炭素表面上に多数固定化することで、アルコール酸化に高活性を示す固体触媒を開発できると考えた。実際にベンジルアルコールの空気酸化反応にこの触媒を用いたところ、Figure 9 に示すような機構で反応が進行し、固体触媒として回収・再利用が可能であることも分かった<sup>18</sup>。



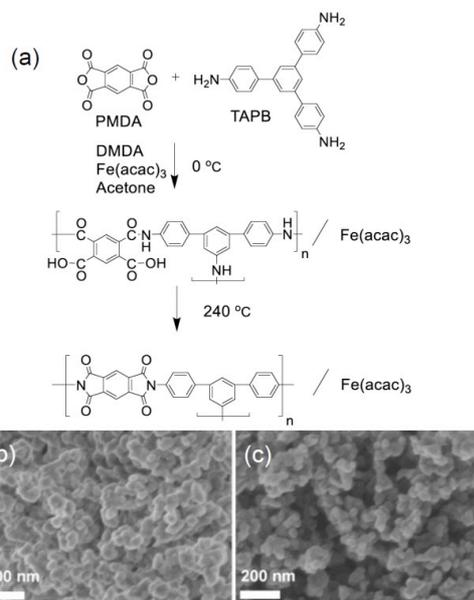
**Figure 8.** FE-SEM images of (a) pristine carbon black and (b) HBPEK/CB.<sup>18</sup>



**Figure 9.** Reaction mechanism of the aerobic oxidation of alcohols assisted by nitric acid and TEMPO/HBPEK/CB.<sup>20</sup>

## 5. 配位子としての窒素ドーパカーボンと新奇十四員環 Fe 錯体への展開

最後に筆者らのごく最近の取り組みを紹介したい。「MIRAI」や「クラリティ FUEL CELL」などの燃料電池自動車、あるいは家庭様燃料電池エネファームなど、現在実用化されている固体高分子形燃料電池の空気極には、多量の白金触媒が使用されており、その代替材料の開発が求められている。

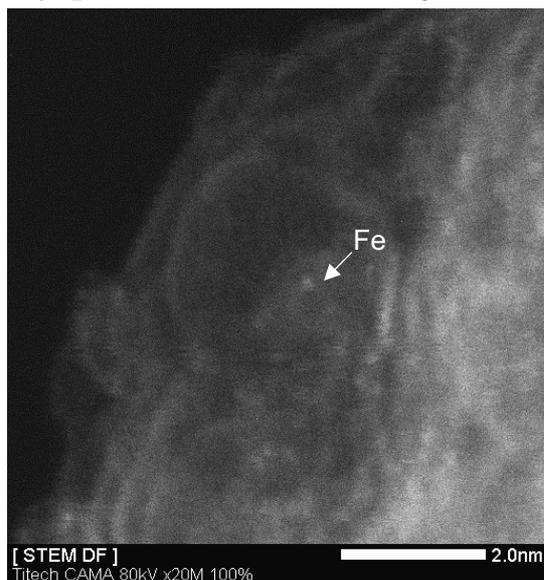


**Figure 10.** (a) Synthetic route of polyimide nano-particles and FE-SEM images of them (b) before and (c) after carbonization.<sup>23</sup>

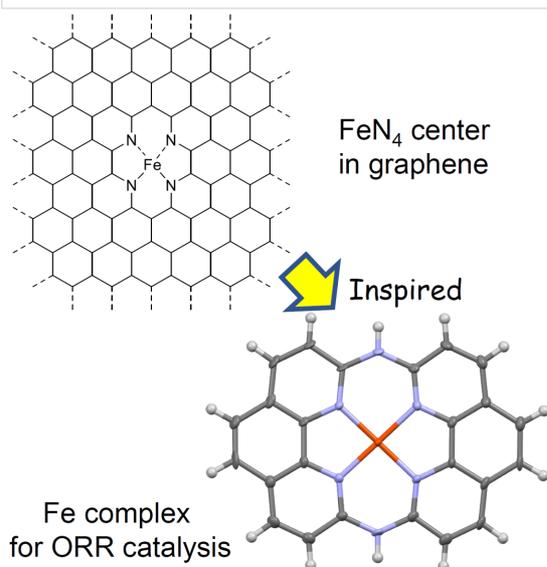
非白金触媒として古くは Co フタロシアンンなどの大環状錯体の酸素還元活性が研究されたが<sup>22</sup>、酸性電解質中では触媒活性と安定性が低い。そこで最近では、鉄、窒素、炭素を含む前駆体を熱処理して得る、Fe/N/C 系触媒が盛んに研究されている。Figure 10 に筆者らが開発している Fe/N/C 系触媒の合成法を示す<sup>23,24</sup>。沈殿重合法によって Fe を含有するポリイミド微粒子を作製し、これを窒素およびアンモニア気流下、600-1000°C で熱処理することにより、世界最高クラスの活性を示す非白金カソード触媒を作製できる。この触媒中の Fe の状態は最近まで分かっていなかったが、海外の研究に触発されて詳しく調べたところ<sup>25</sup>、Figure 11 に示すように単核の Fe 種が炭素中に固定化されていることが明らかとなった<sup>26</sup>。

さて、熱処理型の Fe/N/C 触媒はなぜ熱処理を施していない錯体型の触媒より酸素還元活性と安定性に優れるのであろうか。筆者はある日、窒素ドーパカーボンが非常に大きな配位子として作用し、ポルフィリンやフタロシアンンなどの

十六員環配位子とは異なった電子状態を中心金属にもたらしているのではないかと、そうであるならば窒素ドーパカーボンにおける配位環境を極力模倣した配位子、すなわち芳香族十四員環配位子の Fe 錯体を研究すれば、錯体型でも高活性かつ安定な酸素還元触媒を開発できるのではないかと考えた。実際に最近、Figure 12 に示すような Fe 錯体の単離に世界で初めて成功し、酸素還元触媒活性があることも明らかにした<sup>27</sup>。現在この触媒の高活性化と安定性の評価に鋭意取り組んでいるところである。



**Figure 11.** STEM dark field image of an Fe/N/C catalyst.<sup>26</sup>



**Figure 12.** Fourteen-membered macrocyclic Fe complex inspired by FeN<sub>4</sub>-center-embedded graphen.<sup>27</sup>

## 6. おわりに

炭素表面が関わる触媒反応について、筆者らの研究例を紹介した。本報で紹介したように、炭素材料は不均一系触媒反応において、触媒担体に留まらない働きを担うことができる。今後さらに高難度な触媒反応の実現を目指して、触媒活性点のより精密な設計や高密度化に取り組みたい。

## 7. 謝辞

本報で紹介した研究成果の大部分は、JSPS 科研費 (26870183, 17K17709) と NEDO の委託費を使用して得られたものです。また高分子や炭素材料の合成は、柿本雅明先生 (本学名誉教授) と早川晃鏡先生 (本学教授) のご指導の下、実施しました。関係各位に深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) K. Otsuka, I. Yamanaka, *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 319-322.
- 2) J. Park, Y. Nabaee, T. Hayakawa, M. Kakimoto, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3749-3754.
- 3) Y. Liu, K. Ohnishi, S. Sugimoto, K. Okuhara, R. Maeda, Y. Nabaee, M. Kakimoto, X. Wang, T. Hayakawa, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 6452-6460.
- 4) Y. Nabaee, S. Nagata, K. Ohnishi, Y. Liu, L. Sheng, X. Wang, T. Hayakawa, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2017**, *55*, 464-470.
- 5) Y. Wu, Y. Nabaee, *Curr. Opin. Electrochem.* **2020**, in press.
- 6) Y. Wu, A. Muthukrishnan, S. Nagata, Y. Nabaee, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 17599-17606.
- 7) Y. Wu, A. Muthukrishnan, S. Nagata, Y. Nabaee, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 4590-4596.
- 8) A. Muthukrishnan, Y. Nabaee, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 22515-22525.
- 9) Y. Wu, S. Nagata, Y. Nabaee, *Electrochim. Acta* **2019**, *319*, 382-389.
- 10) S. K. Singh, K. Takeyasu, J. Nakamura, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1804297.
- 11) Y. Kuang, N. M. Islam, Y. Nabaee, T. Hayakawa, M. Kakimoto, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*,

- 436-440.
- 12) Y. Nabae, H. Rokubuichi, M. Mikuni, Y. Kuang, T. Hayakawa, M. Kakimoto, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 230-236.
  - 13) C. W. Chang, Y. Nabae, S. Kuroki, T. Hayakawa, M. Kakimoto, S. Miyata, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 923-925.
  - 14) Y. Nabae, M. Kakimoto, *Polymers.* **2018**, *10*, 1344.
  - 15) Y. Nabae, J. Liang, X. Huang, T. Hayakawa, M. Kakimoto, *Green Chem.* **2014**, *16*, 3596-3602.
  - 16) Y. Nabae, M. Tomita, T. Taniguchi, J. Liang, K. Yamamoto, T. Hayakawa, M. Kakimoto, *Polymer* **2018**, *137*, 324-329.
  - 17) Y. Shi, Y. Nabae, T. Hayakawa, H. Kobayashi, M. Yabushita, A. Fukuoka, M. Kakimoto, *Polym. J.* **2014**, *46*, 722-727.
  - 18) Y. Shi, Y. Nabae, T. Hayakawa, M. Kakimoto, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 1923-1928.
  - 19) Y. Shi, Y. Nabae, T. Hayakawa, M. Kakimoto, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2015**, *28*, 187-190.
  - 20) Y. Nabae, M. Mikuni, N. Takusari, T. Hayakawa, M. Kakimoto, *High Perform. Polym.* **2017**, *29*, 646-650.
  - 21) Y. Kuang, H. Rokubuichi, Y. Nabae, T. Hayakawa, M. Kakimoto, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2635-2642.
  - 22) R. Jasinski, *Nature* **1964**, *201*, 1212-1213.
  - 23) Y. Nabae, S. Nagata, T. Hayakawa, H. Niwa, Y. Harada, M. Oshima, A. Isoda, A. Matsunaga, K. Tanaka, T. Aoki, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 23276.
  - 24) Y. Nabae, *Catalysts* **2018**, *8*, 324.
  - 25) H. T. Chung, D. A. Cullen, D. Higgins, B. T. Sneed, E. F. Holby, K. L. More, P. Zelenay, *Science* **2017**, *357*, 479-484.
  - 26) Y. Nabae, S. Nagata, K. Kusaba, T. Aoki, T. Hayakawa, H. Tanida, H. Imai, K. Hori, Y. Yamamoto, S. Arai, J. Ohyama, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 493.
  - 27) M. Moriya, R. Takahama, K. Kamo, J. Ohyama, S. Kawashima, R. Kojima, M. Okada, T. Hayakawa, Y. Nabae, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 20730-20735.