

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05650

研究課題名(和文) サブナノポーラス窒化ホウ素の創製と吸着・触媒材料への展開

研究課題名(英文) Synthesis of sub-nanoporous boron nitride and its development as adsorbents and catalysts

研究代表者

大久保 貴広 (Ohkubo, Takahiro)

岡山大学・自然科学学域・准教授

研究者番号：30385554

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では炭素材料と等電子の関係にある窒化ホウ素(BN)を壁材としたミクロ孔性材料(p-BN)の創出と触媒への展開を指向した研究を実施した。鑄型を用いることなく適切な出発物質からミクロ孔とメソ孔とから構成されるp-BNが得られ、大気下における熱酸化耐性が炭素材料よりも格段に優れていることを見出した。また、得られたp-BNは炭素材料よりも窒素分子に対する相互作用が強いことを示す実験結果を得ることに成功し、新たな吸着材料および触媒担体として利用できる可能性を開拓した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で対象とした細孔性窒化ホウ素は、炭素材料の一つである活性炭と構造的に非常に類似しているにも関わらず、炭素材料よりも大気中での熱酸化耐性に優れ、また、窒素ガスに対する親和性が高いなど、細孔性窒化ホウ素の新たな用途開拓の基礎となる研究成果を見出した。原子レベルの不均一表面が発現するユニークな特徴である点は学術的に興味深い。今後は、幾つかの課題を解決しつつ、高耐久性を誇る吸着材料や触媒担体としての応用利用に向けた基礎データの蓄積と新たな材料創製手法の開発を中心に研究を展開する。

研究成果の概要(英文)：In this research, we developed microporous boron nitride (p-BN). BN is equielectronic with typical graphitic carbon. We succeeded in preparing p-BN composed of both micropores and mesopores. The resistance to thermal oxidation under the atmosphere was revealed to be remarkably superior to that of carbon materials. In addition, a lot of results obviously indicate the p-BN has a stronger interaction with nitrogen molecules than carbon materials due to its specific surface nature. The current study opened up the possibility of using it as a new adsorption material and catalyst carrier.

研究分野：無機化学、表面化学

キーワード：窒化ホウ素 セラミックス ナノ空間 多孔体 吸着

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

窒化ホウ素 (BN) は「ホワイトカーボン」とも呼ばれ、炭素原子 2 個分 (CC) の総電子数が BN と同じである他、層状構造を形成するという点でも炭素材料に類似している(図 1)。しかし、BN は絶縁体である上に、局所的に電荷の偏りが生じる点は炭素材料と決定的に異なり、発現する機能も全く異なると考えられる。実際、ホウ素原子近傍の化学状態を精密に制御することで、窒素分子の固定化にも BN を利用できる可能性すらあり<sup>1)</sup>、夢の触媒材料へ発展するポテンシャルを秘めている。窒素の固定化触媒としては、専ら遷移金属を含む化合物が用いられてきたが、軽元素のみで遷移金属系に匹敵する触媒能を有する材料を開発できれば、材料の軽量化や製造コスト削減等、様々なメリットがある。例えば、アンモニアは窒素 ( $N_2$ ) から古典的なハーバー・ボッシュ法により合成される。 $N_2$  は極めて安定で、ハーバー・ボッシュ法では高温且つ高圧条件が不可欠であり、時代に即した効率的な合成手法とは言い難く、画期的なアンモニア合成プロセスが望まれている。もしホウ素原子の役割を明瞭にして適切な BN 材料を創製できれば、次世代のアンモニア合成触媒として寄与できる可能性がある。また、工業的に排出される二酸化炭素 ( $CO_2$ ) を削減する試みは多角的に行われているが、既に大気中に排出されてしまった  $CO_2$  を回収する技術は必ずしも確立されているとは言えない。大気中の  $CO_2$  を常温・常圧条件で選択的に吸着分離できれば、環境分野へ貢献できることも十分に考えられる。数 nm 程度のメソ孔を有する BN 材料が  $CO_2$  を吸着できるとの報告<sup>2)</sup>もあることから、本研究で開発予定の材料は  $N_2$  に対する触媒能のみならず、 $CO_2$  の吸着分離材としても有益な材料である可能性があり、近未来のエネルギーや環境の分野で貢献できる材料になる可能性が高い。

近年の BN 材料に関する研究により、炭素材料と同様に細孔性 BN 材料の創製が比較的簡便に行えることがわかりつつある。しかし、分子篩としての機能や触媒能を最大限発揮させるためのサブナノ孔の創製に関する設計指針は未だ得られておらず、細孔性 BN (p-BN) 材料の機能を十分に活かしていきえないと考える。BN が秘めた機能をサブナノ孔の付与により得られると期待できる。

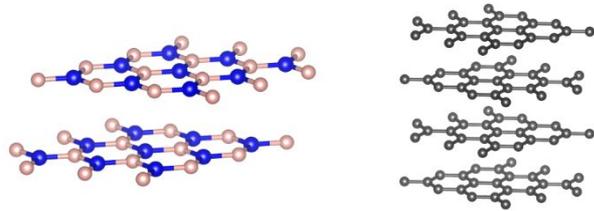


図 1 窒化ホウ素 (左) と黒鉛 (右) の構造

### 2. 研究の目的

本研究では、サブナノ孔を有する p-BN の創製手法を開発し、窒素をはじめとする安定な小分子の吸着・触媒材料としての機能開拓を目指した。最終的に研究成果を基盤として、 $CO_2$  や  $N_2$  などの気体分子を吸着または活性化できる材料の創製技術の確立へと繋げたいと考えた。

BN 材料を次世代の吸着・触媒材料として発展させるためには、ゲスト分子のサイズや相互作用形態に即した細孔の設計が不可欠である。特に、BN 材料には触媒活性を向上させるサブナノ孔を有する材料がないことが材料の可能性を狭めているとの考えに至った。数 nm 程度の比較的大きな細孔を有する BN は開発されているが、本研究で目指すサブナノ孔を有する p-BN の設計指針は報告例がなく、まずは細孔の設計戦略から立てる必要がある。

本研究で最も難関となると考えたのが、如何にして高活性なホウ素種を創製するかという点である。筆者は炭素材料をはじめとする無機材料に対する細孔付与、細孔サイズおよび表面化学種の制御、並びにそれらの評価について多くの実績を有している。このうち、炭素材料は極めて安定な材料であるため、その表面化学種の制御をする際には高温焼成処理が行われることが多い。本研究でも従前まで炭素材料について行ってきた焼成処理を改良し、p-BN 材料の表面処理に適した焼成処理手法を確立することで、目的とする高活性なホウ素種の創製に繋がるのではないかと考えに至った。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料調製

p-BN は既報<sup>2)</sup>を参考にすると共に、カーボンナノホーン (CNH; NEC 社製) を鋳型とした創製手法にも挑んだ。いずれの方法でも前駆体として、富士フィルム和光純薬(株)製のホウ酸(純度 99.5%)と尿素(純度 99.0%)を用いた。既報<sup>2)</sup>に従って創製する場合、ホウ酸 120 mg と尿素 580 mg を 15 分間乳鉢で混合した。得られた混合物を窒素気流下 (50 mL/min) で所定の温度 (1200、1300、1400) で 3 h 焼成した。以下、得られた p-BN を、焼成時の最高温度を用いて p-BN-1200、p-BN-1300、p-BN-1400 と表記する。

#### (2) 試料評価

上述した各 p-BN の細孔構造を評価するために 77 K における窒素および 87 K におけるアルゴン吸脱着等温線 (マイクロトラック・ベル社製 BELSOP-max) を測定した。また、p-BN の表面構造および結晶性を赤外吸収 (IR) スペクトル (Digilab FTS4000MXK) および粉末 X 線回折 (XRD) プロファイル (Rigaku MiniFlexII) から評価した。更に、空気中での酸化耐性を評価するために熱重量 (TG) 測定 (Rigaku EVO2) も行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 細孔性窒化ホウ素の創製と細孔および表面構造評価

CNH を鋳型としたハードテンプレート法により p-BN の創製に取り組んだものの、鋳型を用いない方法の方が得られる材料の比表面積が大きくなることが分かった。例えば、前駆体であるホウ酸に対して尿素を 5 倍量粉末にて混合した後に窒素気流下 1200 で焼成した試料の窒素吸着脱離等温線を図 2 に示す。等温線は IUPAC による分類のうち IV 型となり、ミクロ孔とメソ孔とから構成される細孔が形成されていることがわかり、TEM 像<sup>3)</sup>からも活性炭 (AC) に類似した細孔を観察できた。1200 で創製された p-BN は、ミクロ孔容量および比表面積が共に最大となり、細孔の形状がスリット型であると仮定した場合に約 0.7 nm のミクロ孔が形成されていることに対応することがわかった。一方、各焼成温度から得られた p-BN の IR スペクトルを図 3 に示す。1390 cm<sup>-1</sup> 付近と 800 cm<sup>-1</sup> 付近にそれぞれ六方晶系窒化ホウ素 (h-BN) 骨格の B-N 面内伸縮振動 ( $E_{1u}$ ) と面外変角振動 ( $A_{2u}$ ) に帰属されるバンドが観測された。また、 $E_{1u}$  の高波数側には結晶性 h-BN では観測されない B-O 伸縮振動に帰属できるショルダー状のバンドも観測された。この酸素種は合成の過程で骨格内に導入されているものと考えられる。得られた p-BN の XRD プロファイルは全て非晶質であることから、得られた p-BN は h-BN 類似の微結晶から構成され、微結晶間に細孔が形成されていることが明らかとなった。

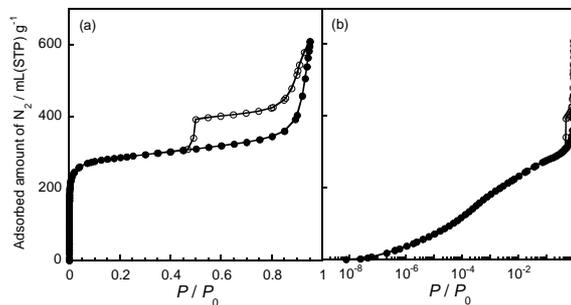


図 2 窒素気流下 1200 で創製した p-BN の液体窒素温度での窒素吸脱着等温線 (a) 横軸を相対圧として示した図 (b) 横軸を相対圧の対数として示した図

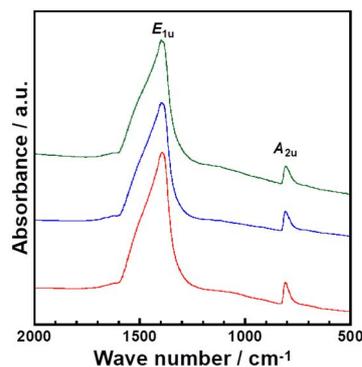


図 3 p-BN の IR スペクトル (緑)1200 (青)1300 (赤)1400

##### (2) 細孔性窒化ホウ素の熱酸化耐性評価

得られた p-BN の大気下における酸化耐性を検討するために TG 測定を行った。図 4 に示すとおり、最も酸化耐性の高かった 1400 で創製した p-BN は、700 付近から酸化されることが分かった。市販の h-BN 結晶ほどの耐酸化性はないものの、炭素材料よりも遥かに高い熱酸化耐性を有していることが明らかとなった。熱酸化耐性については、図 5 に示すとおり、窒素気流下での焼成温度と密接に関係している。例えば、1200 で創製された p-BN は空气中 700 で処理すると酸化物由来の XRD プロファイルが 14.6°と 27.9°に出現することから、表面の一部が酸化されてしまうことがわかる。一方、1300 以上の高温下で創製された p-BN は同じ条件で処理しても酸化物由来のプロファイルが見られないことから、酸化されにくい表面構造となっていることが推察される。この点に関連して、XPS スペクトルを解析した結果、p-BN の創製温度の上昇

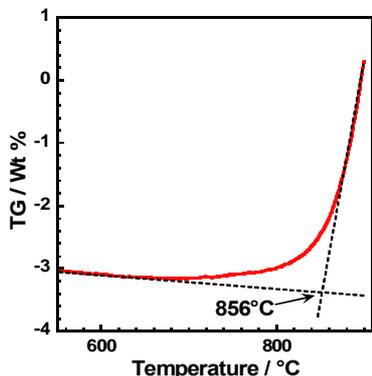


図 4 1400 で創製した p-BN の TG プロファイル

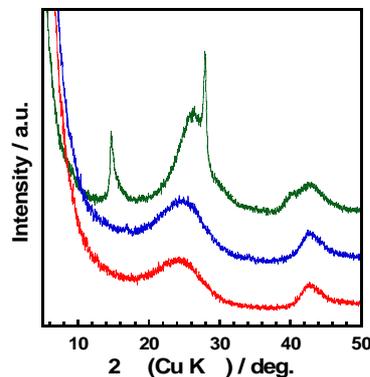


図 5 大気下 700 で焼成後の p-BN の粉末 XRD プロファイル (緑)1200 (青)1300 (赤)1400

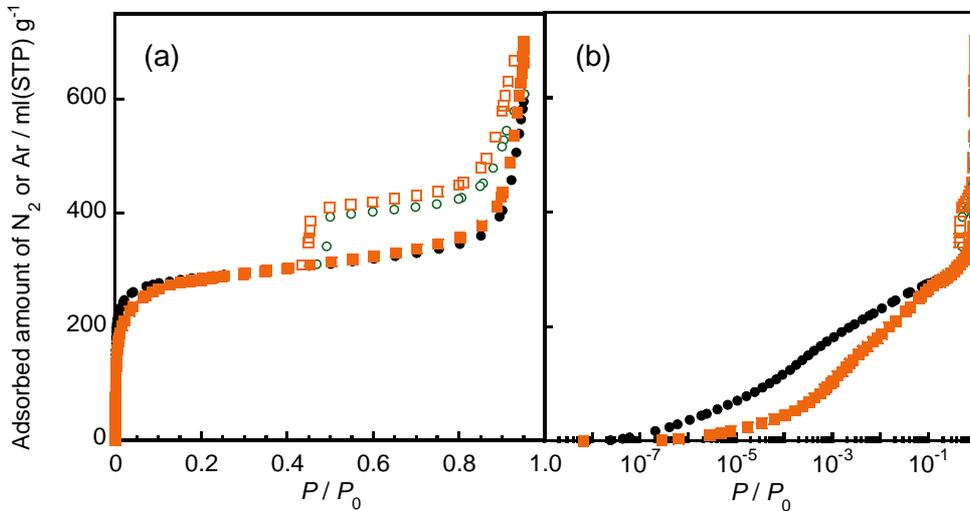


図6 1200 で創製した p-BN の窒素（黒）およびアルゴン（橙）吸脱着等温線

(a) 横軸を相対圧として示した図 (b) 横軸を相対圧の対数として示した図

に伴い、h-BN には見られない B-C 結合および金属窒化物の  $N^3$  種類似のバンドが大きくなることがわかった。これらの種が BN 微結晶のエッジ付近に形成されることで熱酸化耐性の向上につながっている可能性があるが、詳細については引き続き検討を続ける必要がある。

### (3) 細孔性窒化ホウ素のガス吸着特性評価

これまでに得られた p-BN と炭素材料との相違点を探る目的で、AC を比較対象としてガス吸着特性の検討を行った。図 6 に 1200 で焼成して得られた p-BN に対する窒素 (-196 °) とアルゴン (-186 °) の各吸着等温線を示す。窒素とアルゴンは共に細孔構造を吸着等温線により解析する際に多用されるが、アルゴンは貴ガスであり分散力以外の特別な相互作用を示さない点で精密な細孔構造解析が必要とされる場面で用いられる。勿論、窒素とアルゴンとは同一の分子ではないため、完全に一致する吸着等温線にはなり得ないが、図 6(b) に示す低相対圧領域における吸着量の違いに目が留まり、更に検討を進めた。図 7 に p-BN の特徴を抽出するために本研究で新たに開発した比較プロットを示す。図 7 の縦軸は各吸着材に対する窒素の吸着量 ( $V_{N_2}$ ) をアルゴンの吸着量 ( $V_{Ar}$ ) で規格化した値 ( $V_{N_2} / V_{Ar}$ ) で、以後、相対吸着量と呼ぶことにする。 $V_{N_2}$  および  $V_{Ar}$  は、標準状態で換算した気体の体積として表されているため、相対吸着量はそれぞれのガスの分子数の比と考えて差し支えない。例えば、 $V_{N_2} / V_{Ar} = 1$  のとき窒素とアルゴンの吸着分子数が等しいと解釈でき、1 より大きくなれば窒素分子と p-BN 表面との相互作用が大きいと推定され、小さい場合には吸着分子の形状やサイズの違いに起因してアルゴンよりも疎な吸着状態をとっていると推察できる。一方、横軸は吸着ポテンシャル ( $RT \ln(P_0 / P)$ 、ただし、 $R$  は気体定数、 $T$  は測定温度、 $(P_0 / P)$  は相対圧の逆数) と呼ばれ、窒素とアルゴンの吸着等温線を測定する際の異なる測定温度を一つの軸上で比較するために採用した。まず、図 7 において AC (平均細孔径: 1.1 nm) と p-BN との間で比較したい。いずれの p-BN も低相対圧領域 (図の左側の領域) で AC よりも相対吸着量が著しく大きくなっている。これは、p-BN と窒素分子との間で炭素表面との間よりも強い相互作用が存在することを裏付ける結果である。また、窒素気流下において異なる温度で創製した p-BN 間で比較した場合、低い温度で焼成した p-BN で大部分の吸着ポテンシャル領域で相対吸着量が最大となった。p-BN の細孔構造は互いに類似していることが他の実験結果から明らかかなことから、p-BN 表面で窒素分子と強く相互作用するサイト数が大きく影響しているのではないかと考えられる。この点については未だ詳細な理由は明らかになっていない。しかし、上述したとおり、1200 で創製した p-BN は空気中での熱安定性が他の試料よりも低いことから、構造中の欠陥量が多く、欠陥部位が

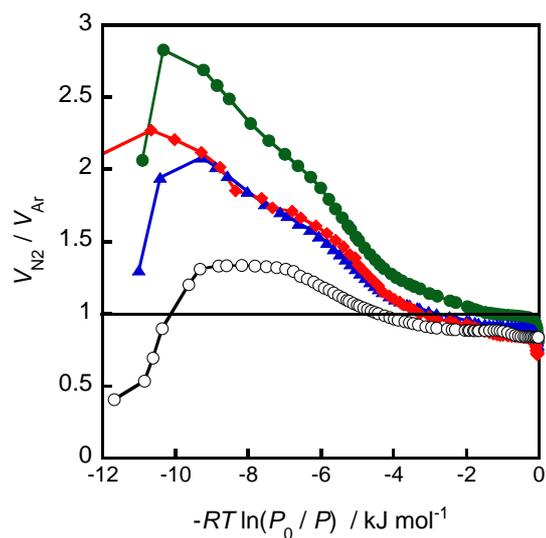


図7 p-BN および活性炭 (AC) の相対吸着量

( 緑 ) 1200 ( 青 ) 1300  
( 赤 ) 1400 ( 黒 ) AC

窒素との強い相互作用点としてはたらいっている可能性が高い。

本研究では p-BN の創製および p-BN の特異なガス吸着特性を見出すことに成功した。BN 由来の原子レベルの不均一性に加え、材料中に含まれる欠陥、或いは官能基を適切に制御することで、吸着能という点で「カーボン」よりも優れた「ホワイトカーボン」の創製に繋がる可能性があることを発見した。また、高温領域での酸化耐性という点において、p-BN は炭素材料よりもゼオライトに近い特性を有しているが、本稿で示したとおり p-BN にはミクロ孔のみならずメソ孔も形成されており、高耐久性の触媒担体としての利用も十分に考えられる。今後、理論計算等も駆使しながら、p-BN が発現する特異なガス吸着能、或いは触媒特性について引き続き解明を進める予定である。

#### <引用文献>

1. M. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, and H. Braunschweig, Nitrogen fixation and reduction at boron, *Science*, **359**, 896-900 (2018).
2. S. Marchesini, C. M. McGilvery, J. Bailey, and C. Petit, Template-free synthesis of highly porous boron nitride: Insights into pore network design and impact on gas sorption, *ACS Nano*, **11**, 10003-10011 (2017).
3. J. Kimura, T. Ohkubo, Y. Nishina, K. Urita, and K. Kuroda, Adsorption enhancement of nitrogen gas by atomically heterogeneous nanospace of boron nitride, *RSC Adv.*, **11**, 838-846 (2021).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3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 2件）

1. 著者名 Kimura Jun、Ohkubo Takahiro、Nishina Yuta、Urita Koki、Kuroda Yasushige	4. 巻 11
2. 論文標題 Adsorption enhancement of nitrogen gas by atomically heterogeneous nanospace of boron nitride	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 838 ~ 846
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0ra08437a	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 大久保貴広	4. 巻 40
2. 論文標題 窒化ホウ素細孔体のガス吸着特性	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Fine Ceramics Report	6. 最初と最後の頁 6 ~ 10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 大久保貴広	4. 巻 7
2. 論文標題 ガス吸着特性からみた窒化ホウ素の新展開	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 材料表面	6. 最初と最後の頁 58 ~ 66
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 木村純，大久保貴広，黒田泰重
2. 発表標題 異種元素含有窒化ホウ素のミクロ孔による窒素吸着促進化効果
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木村純、大久保貴広、黒田泰重
2. 発表標題 カーボンナノホーンを鋳型に用いた新規手法によるミクロ孔性窒化ホウ素の合成
3. 学会等名 第37回 関西界面科学セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村純、大久保貴広、黒田泰重
2. 発表標題 ミクロ孔性窒化ホウ素の特異的ガス吸着能と表面状態の評価
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Ohkubo, J. Kimura, K. Egami, M. Yamashita, and Y. Kuroda
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Porous Boron Nitride Having Specific Gas Adsorption Properties
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 恵上凱, 大久保貴広, 山下雅仁, 黒田泰重
2. 発表標題 窒化ホウ素ナノ多孔体の細孔サイズ制御手法の開発とガス吸着能評価
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2022年度春季大会 (第129回講演大会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

岡山大学プレスリリース  
[http://www.okayama-u.ac.jp/tp/release/release\\_id805.html](http://www.okayama-u.ac.jp/tp/release/release_id805.html)  
EurekaAlert!  
[https://www.eurekaalert.org/pub\\_releases/2021-02/ou-tgb020521.php](https://www.eurekaalert.org/pub_releases/2021-02/ou-tgb020521.php)

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