

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01785

研究課題名(和文)窒化ホウ素の有する特異的触媒作用の解明

研究課題名(英文)Elucidation of specific catalysis of boron nitride

研究代表者

高垣 敦 (Takagaki, Atsushi)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30456157

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：新しい固体酸塩基触媒として窒化ホウ素触媒を開発した。高結晶性の六方晶窒化ホウ素をボールミル処理するとアミノ基と水酸基が生成し、酸塩基両機能性を示した。弱塩基にもかかわらずニトロアルドール反応やクネーベナゲル縮合反応、低温グルコース異性化反応において優れた活性を示した。ホウ酸と尿素を用いて熱分解法により窒化ホウ素を合成した。熱分解法により合成した試料はいずれもミクロ孔を有し二酸化炭素を吸着できた。また出発原料の比を制御することで同時にメソ孔を有する多孔性となることがわかった。ニトロアルドール反応や二酸化炭素とエポキシドからの環状カーボネート合成に活性を示し、活性と細孔構造に良い相関が見られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラファイトと同様の結晶構造を有する窒化ホウ素は化学的に安定であるためこれまで自身が触媒として機能することは想定されていなかった。しかし、本研究により窒化ホウ素が酸塩基性を有する優れた固体触媒となることを明らかにした。ボールミル粉碎処理をすることで表面積が増大することに加え表面への官能基の導入に成功した。さらに、ホウ酸と窒素含有化合物を出発原料として用い熱分解法により窒化ホウ素を合成すると、二酸化炭素を吸着できるミクロ孔や物質拡散に効率的なメソ孔を同時に有する、新たな多孔質固体酸塩基触媒となることを見いだした。

研究成果の概要(英文)：A boron nitride catalyst was developed as a new solid acid-base catalyst. When highly crystalline hexagonal boron nitride was ball milled, amino groups and hydroxyl groups were generated, demonstrating both acid-base functionality. Despite the weak basicity, it showed excellent activity in the nitroaldol reaction, the Knoevenagel condensation reaction, and the low-temperature glucose isomerization reaction. Boron nitride was synthesized by a pyrolysis method using boric acid and urea. All the samples synthesized by the method had micropores and were able to adsorb carbon dioxide. It was also found that by controlling the ratio of precursor, porosity with mesopores was obtained at the same time. The catalysts showed activity in the nitroaldol reaction and the synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide and epoxide, and a good correlation was found between the activity and the pore structure.

研究分野：触媒化学

キーワード：窒化ホウ素 固体塩基触媒 ニトロアルドール反応 多孔質材料 ボールミル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在および未来を見据えた触媒研究は、様々な資源が対象であり、不活性分子の活性化やバイオマスの再資源化など、触媒に必要とされる性能も石油化学工業を主体とした従来の研究とは大きく異なっている。このような背景の中、これからの触媒研究は、従来用いられてきた触媒材料の高度利用や、反応機構の解明のみでは必ずしも十分ではないと考えられる。これまで利用されてこなかった材料群を新規触媒として開拓し、その触媒作用を発見することが、学術的に非常に重要であるばかりでなく、将来大きなブレイクスルーをもたらす可能性を有している。実際に、歴史を振り返れば合成ゼオライトの発見のように、材料開発がその後の触媒科学、化学工業の発展に寄与した例は多い。

本研究では、優れた触媒作用を示す新しい材料として六方晶窒化ホウ素に注目した。六方晶窒化ホウ素(h-BN)はグラファイトと同様の層状構造を有する材料であり、熱的、化学的に安定である。このように通常は触媒として全く魅力のない材料であったが、最近、構成される元素に注目し、適切な処理により固体塩基触媒として高い機能を有することを新たに見出した。

2. 研究の目的

本研究では、窒化ホウ素の有する特異的触媒作用を解明することを目的とした。これまで独自に見出した酸塩基触媒作用については、その作用機構の詳細な解明、ナノ構造化等による触媒の高機能化を通して、種々の酸塩基触媒反応へ展開した。

3. 研究の方法

(1)触媒合成

窒化ホウ素触媒は主に2通りの方法により調製した。一つ目は高結晶性の六方晶窒化ホウ素を遊星ボールミル装置により処理する方法で、窒化ホウ素(Wako)をジルコニアボールと共にジルコニア製容器に加え、所定の回転数(150-600 rpm)にて6時間粉碎処理した。二つ目は熱分解方による合成する方法で、まずホウ酸と窒素含有化合物を水溶液中にて溶解させ蒸発乾固した後、アンモニア流通下 1000 rpm にて3時間焼成して得た。窒素含有化合物には尿素やヘキサメチレンテトラミンを用いた。特に、尿素を用いた場合は、ホウ酸：尿素 = 1:2 ~ 1:10 まで様々なモル比で調製した。ヘキサメチレンテトラミンの場合は、焼成後、熱水による洗浄を行った。

(2)キャラクタリゼーション

固体触媒の物性評価としてよく用いられる X 線回折(XRD)、赤外分光(FTIR)、窒素吸着、X 線光電子分光(XPS)、電子顕微鏡(SEM、TEM)に加えて、軟 X 線吸収微細構造(XAFS)と固体ホウ素 NMR(¹¹B MAS NMR)測定を行った。軟 X 線吸収微細構造(B-K edge XAFS)スペクトルは、高エネルギー加速器研究機構(PF) BL7A にて全電子収量法により測定した。固体ホウ素 NMR (¹¹B MAS NMR)スペクトルは産業技術総合研究所にて測定した。

(3)触媒反応

窒化ホウ素の固体酸塩基触媒作用についてはニトロアルドール反応、クナーベナゲル縮合反応、グルコース異性化反応、二酸化炭素とエポキシドによるカーボネート合成反応によって評価した。これらは液相反応であり、反応物・生成物の分析は内部標準法によるガスクロマトグラフにより行った。また、エタンの酸化的脱水素反応を固定床流通式反応装置にて行った。加えて、二酸化炭素の光還元反応を、高圧水銀ランプを用い、二酸化炭素を一定の速度で流通させた条件で実施した。

4. 研究成果

(1)ボールミル処理窒化ホウ素の固体触媒作用

六方晶窒化ホウ素へのボールミル処理が与える固体物性および固体塩基触媒への効果について検討した。ボールミル回転数を上げていくと表面積の顕著な増大だけではなく水酸基、アミノ基の生成が見られた。官能基の出現は FTIR により、また B-OH によるホウ素の酸化については XPS により明らかにした。さらに、ボールミル処理した窒化ホウ素のホウ素は trigonal B-O と tetragonal B-O からなることが固体ホウ素 NMR 測定(¹¹B MAS NMR)よりわかった。塩基サイトの数はボールミル回転数により増大し、アミノ基の生成と一致した。ボールミルした窒化ホウ素はニトロアルドール反応において活性を示した。特に 400 rpm にて処理した試料が最も高い反応

速度およびターンオーバー速度を示した。これ以上の速い回転数で処理した試料では塩基サイトの数は多いものの、活性は低下した。他にも低温でのグルコース - フルクトース異性化反応にも活性を示した。室温あるいは 40 °C においてもすぐさまグルコースが転化することがわかった (図 1)。

窒化ホウ素は酸塩基作用の他にも低級アルカンの酸化的脱水素反応を効率よく進行させる新しい貴金属フリー触媒として注目されている。ボールミル処理した窒化ホウ素をエタンの酸化的脱水素反応に用いた。酸化雰囲気での比較的高温反応のため、表面積は著しく減少したが、95%前後の選択率でエチレンが生成した。一方、未処理の六方晶窒化ホウ素ではエチレン選択率は 42%であった。酸化的脱水素反応における窒化ホウ素の活性サイトは表面 B_{0x} 種と提案されており、この活性種が生成したものと考えられる。

(2) 熱分解法により合成した窒化ホウ素の固体酸塩基触媒作用

ホウ酸と尿素を縮合し、アンモニア気流中高温で加熱することで、窒化ホウ素触媒を得た。窒化ホウ素は乱層構造 (turbostratic BN) を有し、二酸化炭素を吸着できるミクロ孔を多く有した。ホウ酸と尿素を出発原料として熱分解法により合成した窒化ホウ素は出発原料の比によって BET 比表面積や細孔容積は大きく変化した。特にホウ酸 : 尿素 = 1 : 5 のモル比で合成した試料はミクロ孔だけでなくメソ孔を有し細孔容積が最も高かった (図 2)。

また、尿素の代わりにヘキサメチレンテトラミンなどを用いても窒化ホウ素を合成した。この場合は試料中に炭素や酸素が多く含まれていた。熱分解法により合成した窒化ホウ素も、ボールミル処理窒化ホウ素と同様に表面にアミノ基と水酸基を有していることがわかった。指示薬法により固体塩基性を評価したところ、塩基性は非常に低く、 $+7.2 > H_{-} > +6.3$ であり、ボールミル処理窒化ホウ素よりも低かった。重クロロホルム (CDCl₃) を吸着させた FTIR 測定では、C-D 伸縮振動のシフトが観測され固体塩基性が確認されたが、シフト値から窒化ホウ素の塩基性はアルミナと同程度であることがわかった。

熱分解法により合成した窒化ホウ素触媒はニトロアルドール反応やクネーフェナーゲル縮合反応に活性を示した。ニトロアルドール反応では、ニトロアルケンが高選択的 (>97%) に生成した (図 3)。また、ベンズアルデヒドの置換基効果が特徴的に現れた。つまり、塩基触媒のみによる活性化と酸と塩基の協奏的な活性化が基質によって異なった。ニトロアルドール反応や二酸化炭素とエポキシドを用いた環状カーボネート合成反応において、これらの触媒活性は細孔構造とよい相関が見られた。また、環状カーボネート合成では臭化テトラブチルアンモニウムを添加した場合に有意な活性が見られた。軟 X 線吸収微細構造測定により、BN₃ サイトだけでなく、BN₂O、BN₂O₂、BO₃ サイトが含まれていることがわかった。

新たな作用として、窒化ホウ素の光触媒作用について検討した。熱分解法により合成した多孔質窒化ホウ素は二酸化炭素を多く吸着できる、合成した窒化ホウ素は結晶性が低いものの、二酸化炭素の光還元反応に活性を示し、紫外光照射下において定常的に一酸化炭素が生成した。

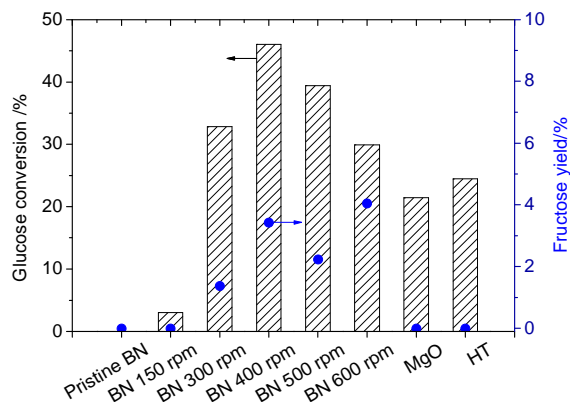


図 1 ボールミル処理窒化ホウ素によるグルコース異性化反応 (40 °C、15 分)

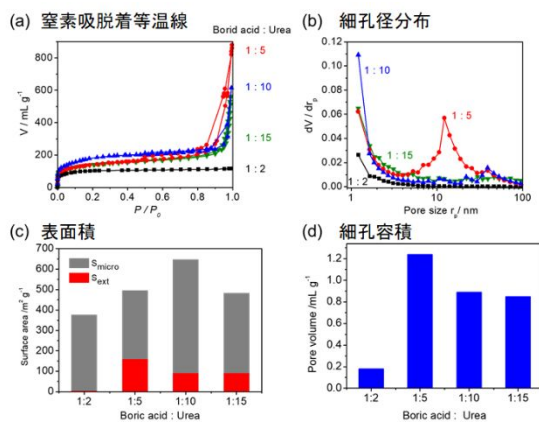
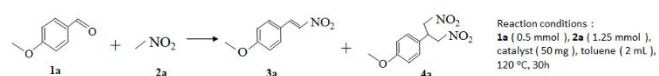


図 2 ホウ酸と尿素より合成した窒化ホウ素の細孔特性



Entry	Catalyst	1a conv./%	3a sel./%	4a sel./%
1	BN(1:2)	16	52	0
2	BN(1:5)	83	97	0
3	BN(1:10)	77	97	1
4	BN(1:15)	58	99	0
5	h-BN	26	3	3
6	CaO	22	4	12
7	Mg-Al HT	28	20	63
8	γ -Al ₂ O ₃	43	77	4

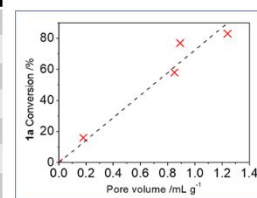


図 3 ホウ酸と尿素より合成した窒化ホウ素によるニトロアルドール反応

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7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 Takagaki Atsushi	4. 巻 352
2. 論文標題 Effects of post-thermal treatments of ball-milled boron nitrides on solid base catalysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 279 ~ 286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2019.11.007	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 Takagaki Atsushi	4. 巻 9
2. 論文標題 Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose in Water by Using Transition Metal-Oxide Nanosheet Aggregates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 818 ~ 818
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal9100818	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 Takagaki	4. 巻 9
2. 論文標題 Rational Design of Metal Oxide Solid Acids for Sugar Conversion	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 907 ~ 907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal9110907	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 Honda Yusuke, Takagaki Atsushi, Kikuchi Ryuji, Oyama S. Ted	4. 巻 47
2. 論文標題 Oxidative Dehydrogenation of Ethane Using Ball-milled Hexagonal Boron Nitride	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1090 ~ 1093
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180510	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 Namba Shoichiro, Takagaki Atsushi, Jimura Keiko, Hayashi Shigenobu, Kikuchi Ryuji, Ted Oyama S.	4. 巻 9
2. 論文標題 Effects of ball-milling treatment on physicochemical properties and solid base activity of hexagonal boron nitrides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 302 ~ 309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cy00940f	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 Nakamura Shohei, Takagaki Atsushi, Watanabe Motonori, Yamada Kanta, Yoshida Masaaki, Ishihara Tatsumi	4. 巻 12
2. 論文標題 Porous Boron Nitride as a Weak Solid Base Catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 6033 ~ 6039
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.202001435	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 Takagaki Atsushi, Nakamura Shohei, Watanabe Motonori, Kim Yoonyoung, Song Jun Tae, Jimura Keiko, Yamada Kanta, Yoshida Masaaki, Hayashi Shigenobu, Ishihara Tatsumi	4. 巻 608
2. 論文標題 Enhancement of solid base activity for porous boron nitride catalysts by controlling active structure using post treatment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 117843 ~ 117843
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2020.117843	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12件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Atsushi Takagaki, Keiko Jimura, Shigenobu Hayashi, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama
2. 発表標題 Physicochemical Properties and Solid Base Activity of Ball-milled Hexagonal Boron Nitrides
3. 学会等名 The 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高垣敦
2. 発表標題 窒化ホウ素の有する特異的触媒作用
3. 学会等名 触媒学会元素戦略研究会 第7回元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高垣敦、吉田真明、治村圭子、林繁信、石原達己
2. 発表標題 ボールミル処理窒化ホウ素のキャラクタリゼーションと固体塩基触媒作用
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村昇平、高垣敦、石原達己
2. 発表標題 熱分解法により合成した窒化ホウ素触媒によるニトロアルドール反応
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村昇平、高垣敦、石原達己
2. 発表標題 高表面積窒化ホウ素の合成とニトロアルドール反応における高活性化
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村昇平、高垣敦、石原達己
2. 発表標題 木質系バイオフェーエル合成のための固体塩基BN触媒の開発
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Takagaki, Shusaku Torii, Shoichiro Namba, Keiko Jimura, Shigenobu Hayashi, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama
2. 発表標題 Ball-milled Boron Nitride as a Novel Solid Acid-Base Catalyst
3. 学会等名 2018 International Symposium on Advancement and Prospect of Catalysis Science & Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Takagaki, Shusaku Torii, Shoichiro Namba, Keiko Jimura, Shigenobu Hayashi, Ryuji Kikuchi, S. Ted Oyama
2. 発表標題 Hexagonal Boron Nitride as a Solid Acid-Base Catalyst
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高垣敦
2. 発表標題 無機層状化合物の固体酸塩基触媒への応用
3. 学会等名 第12回触媒道場 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高垣敦、中村昇平、渡邊源規、山田寛太、吉田真明、石原達己
2. 発表標題 弱塩基性を有する多孔質窒化ホウ素によるニトロアルドール反応
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮本鉄平、高垣敦、SONG Jun Tae、渡邊源規、石原達己
2. 発表標題 窒化ホウ素固体塩基触媒による二酸化炭素とエポキシドからの環状カーボネート合成
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上安嗣、高垣敦、SONG Jun Tae、渡邊源規、石原達己
2. 発表標題 窒化ホウ素光触媒によるCO2変換
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021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
研究 分担 者	吉田 真明 (Yoshida Masaaki) (00582206)	山口大学・大学院創成科学研究科・准教授(テニュアトラック) (15501)	

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