

補助事業番号 2022M-217

補助事業名 2022年度 光触媒能を有する窒化ホウ素細孔体の開発 補助事業

補助事業者名 岡山大学 学術研究院環境生命自然科学学域 大久保貴広

## 1 研究の概要

本研究では耐久性に優れ極めて安定な窒化ホウ素(BN)を触媒として利用するための材料開発を展開した。BNは「ホワイトカーボン」とも呼ばれるほど黒鉛に類似した構造を有しているが、白色の絶縁体であるため機能的には全く異なる材料である。近年、異種元素をドーピングしたBN材料に、特定の波長の光を吸収する半導体としての性質が見られることが報告された。我々は、ガス吸着能に優れたBN細孔体の合成技術を既に有していることから、これらの技術を結集し、触媒として機能するセラミック材料の開発に取り組んだ。

通常、BNは紫外光領域にのみ光の吸収帯があるが、BNに炭素原子をドーピングすることで、吸収帯を可視光領域に近づけることに成功した。また、材料の比表面積も最大1,000 m<sup>2</sup>/g以上であり、市販の活性炭に匹敵する高比表面積な材料となった。これらの結果は、異種元素をドーピングしたBN細孔体が吸着分離材料のみならず、光触媒としても機能する可能性を示している。

## 2 研究の目的と背景

活性炭やゼオライトに代表される細孔体は、古くから気体の吸着・分離・精製、或いは水の浄化などに広く利用されている。一方、我々はBNを新たな細孔性材料の一つとして注目してきた。BNは古くからセラミックス材料の一つとして、絶縁材料、焼成用ボートなど、様々な用途開発が行われている。BNのうち、特定の構造(六方晶)の結晶は黒鉛類似の構造(図1)である一方、一般に白色の粉末であることから「ホワイトカーボン」と称されることもある。我々はこれまでにBN細孔体の創製に取り組み、空气中700°Cで焼成しても燃焼(酸化)されずに細孔構造が保たれることを報告した。通常黒鉛では既に燃焼してしまう温度であるため、過酷な条件での吸着分離材料の一つとして利用できる可能性がある。更にこれまでの研究から、合成したBN細孔体は一般的な活性炭よりも窒素に対する相互作用が強いことも見出している。この結果は、BN細孔体が気体吸着能の面で活性炭と異なる、或いは活性炭よりも優れた材料である可能性を示している。

BN細孔体は、耐久性と機能面で優れた性能を発揮することが明らかになってきたが、利用価値の高い材料へと発展させるためには更にもう一段階優れた機能を賦与する必要がある。例えば、絶縁体であるBNに半導体としての性質を賦与することができれば、分離吸着能に加えて光触媒能も賦与した高機能な材料に進化させることができる。実際、BNに異種元素をドーピングすることで半導体になる可能性を示す論文も出ているが、実際の材料として合成に成功した報告はない。本研究では、太陽光に豊富に含まれる可視光領域の光照射下で光触媒能を発揮するBN細孔体を創製し、脱化石燃料を目指したエネルギー源生成触媒、または脱炭素社会を目指して二酸化炭素を効率良く還元するための触媒として発展させるための礎を築く研究を展開することにした。

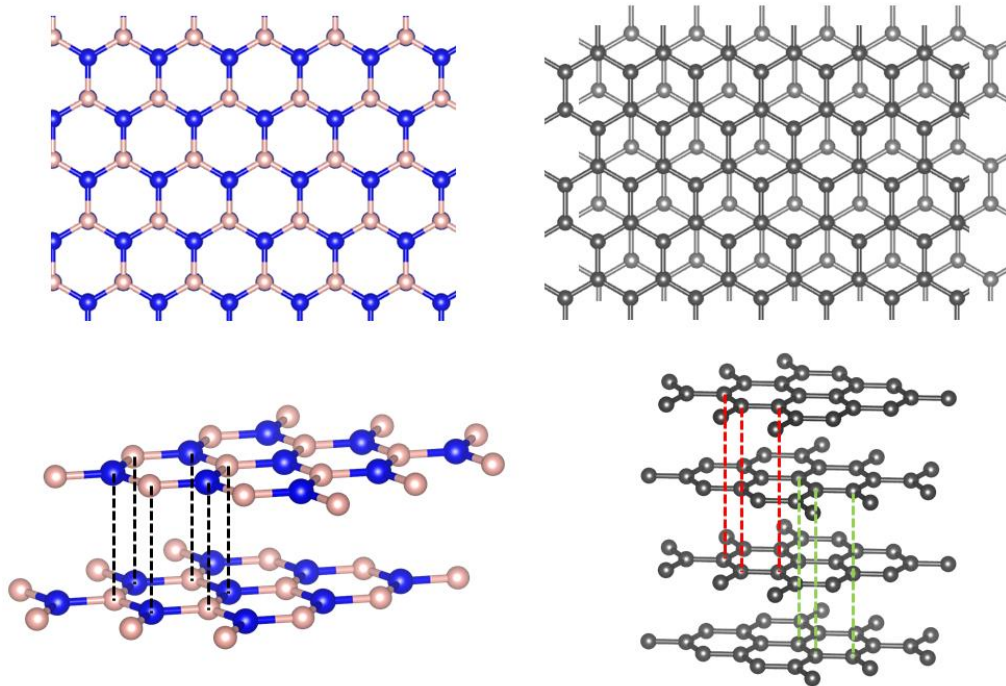


図 1. 窒化ホウ素(左)と黒鉛(右)の上面図(上段)と側面図(下段).  
青色:窒素、桃色:ホウ素、黒色:炭素

### 3 研究内容

光触媒能を有する窒化ホウ素細孔体の開発

([http://chem.okayama-u.ac.jp/~inorganic/JKA\\_seika.pdf](http://chem.okayama-u.ac.jp/~inorganic/JKA_seika.pdf))

まず、焼成温度がBNの細孔構造に及ぼす影響を評価した。図2にホウ酸と尿素を前駆体として、窒素気流下、異なる温度で焼成したBN細孔体の液体窒素温度における窒素吸着脱離等温線を示す。焼成温度の上昇と共に細孔の発達が見られ、1000°Cで焼成した場合に最大となった。従前までの研究で、焼成温度を1300°C以上にすると細孔容量が減少に転じることがわかっていたので、高比表面積な材料を得るために最適な焼成温度は1000~1300°Cであると結論付けた。一方で後ほど議論する異種元素ドーピング型BN細孔体では、高温で焼成するほどドーピング量が減少してしまうことから、細孔構造の維持と異種元素のドーピング量はトレード

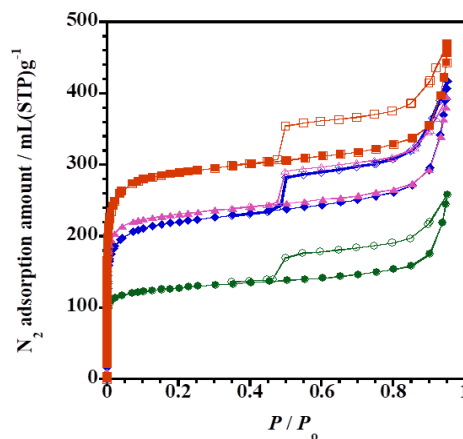


図 2. 異なる温度で焼成した BN 細孔体の窒素吸着脱離等温線  
緑:700°C 青:800°C 紫:900°C  
赤:1000°C

オフの関係にあり、実際の触媒として用いる場合には改めて焼成温度の評価が必要になると結論付けた。

次に、BN細孔体に対して炭素およびナトリウムのドーピングを試みた。このうち、ナトリウムイオンを含む前駆体を混合して焼成処理を行うとBNの結晶化を促進し、細孔構造を維持できなくなることがわかった。詳細なメカニズムは今後検討する必要があるが、比表面積の著しい低下が認められ、本研究で目標とする高比表面積材料の創製は困難であると判断し、炭素ドーピング型の材料創製を試みた。ここでは炭素のドーピング量を増やすために前駆体を尿素からメラミンに変更して合成した。実際、XPSスペクトルの解析の結果、ホウ素:窒素:炭素の比がほぼ1:1:1になるまでの試料が得られることがわかった。図3に得られた炭素ドーピング型BN細孔体の紫外可視吸収スペクトルを示す。前駆体のホウ酸とメラミンを1:1で混合した試料を900°Cで焼成した場合、長波長領域にまで吸収帯が広がっていることがわかった。六方晶BNは絶縁体であり、可視光領域に光の吸収がないことから白色である。一方、図4に示すとおり、可視光領域にまで吸収帯が広がっているBN細孔体は黄色を呈しており、目視でも可視光領域に吸収があることがわかった。

このように、セラミックス材料の一つであるBNに細孔を賦与するだけでなく、可視光領域での光吸収特性をも賦与することに成功した。これらの材料創製技術を更に発展させ、光触媒として機能し得るBN細孔体の創製を引き続き目指す予定である。

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

脱炭素社会を目指す中で、太陽光を直接的に利活用可能な材料は益々重要になっている。そのような流れの中で、光触媒に望まれる機能も多様化すると考えられる。世界で初めて二酸化チタンの光触媒能(本多-藤嶋効果)が報告されて半世紀以上を経たが、脱炭素社会を強力に牽引する光触媒材料は未だない。本研究は、これまで光触媒としての利活用を検討されてこなかったBNの可能性を見出したという点で大きな進展があり、今後、多角的な研究が展開されることで、次世代の光触媒へと繋がる可能性もある。

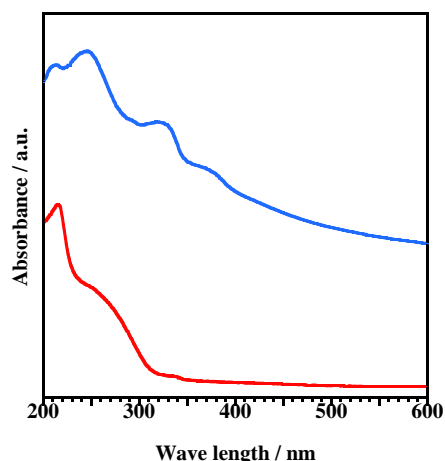


図3. 異なる温度で焼成した炭素ドーピング型 BN 細孔体の紫外可視吸収スペクトル

青:900°C 赤:1200°C

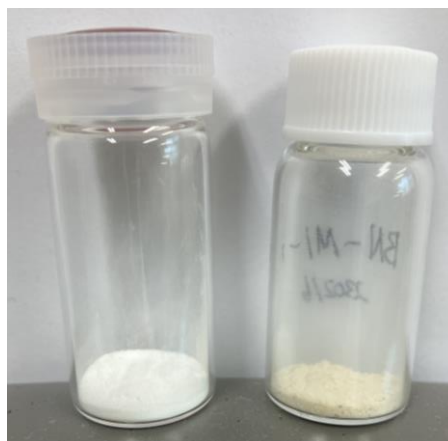


図4. 市販の BN 結晶(左)と900°Cで焼成した炭素ドーピング型 BN 細孔体(右)

## 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

私は長年にわたり分子構造や電子構造の観点から細孔体に対する分子やイオンの吸着特性を解明する研究に従事してきた。一方で、大学の教員として主に無機化学に関連する授業科目を担当する中で、長年にわたりBNに関する講義も行ってきた。BNは基本的に絶縁体で非多孔質の材料であり、本研究で対象としている可視光領域で半導体的な性質を有する細孔体としてのBNはこれまでに類を見ない材料である。従前までの研究成果、研究手法と大学での講義が基礎となり発展を遂げた研究であると言える。

## 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

- ✓ 恵上凱、山下雅仁、黒田泰重、大久保 貴広、「細孔性窒化ホウ素の細孔サイズ制御を指向した合成手法の開発」 第35回日本吸着学会研究発表会(長野)、2022年11月10日
- ✓ 山下雅仁、黒田泰重、大久保貴広、「細孔性窒化ホウ素の形成過程の解明」 日本化学会第103春季年会(野田)、2023年3月24日

## 7 補助事業に係る成果物

### (1)補助事業により作成したもの

該当なし

### (2)(1)以外で当事業において作成したもの

該当なし

## 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 岡山大学学術研究院

(オカヤマダイガクガクジュツケンキュウイン)

住 所： 〒700-8530

岡山市北区津島中3-1-1

担 当 者： 教授 大久保貴広(オオクボタカヒロ)

担 当 部 署： 環境生命自然科学学域(カンキョウセイメイシゼンカガクガクイキ)

E - m a i l : ohkubo@okayama-u.ac.jp

U R L : <http://chem.okayama-u.ac.jp/~inorganic/index.html>