

研究成果報告書

所属機関
九州大学

職名 氏名
准教授 高垣 敦

研究テーマ

高表面積窒化ホウ素の合成と触媒・光触媒への展開

研究報告

1. 研究の背景と目的

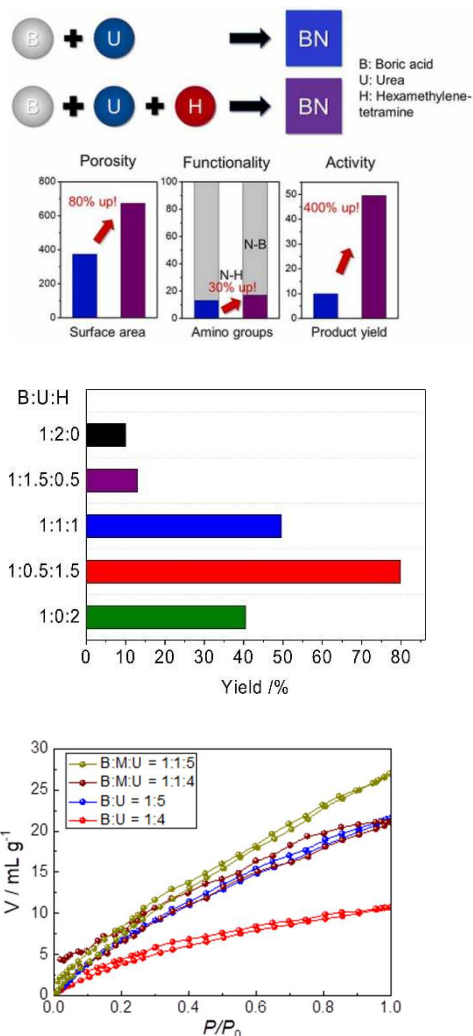
カーボンニュートラル社会の早期実現を目指すことは全世界で共有されており、我が国も取り組まなければならない喫緊の課題である。二酸化炭素の再資源化は中でも重要である。二酸化炭素の再資源化において、二酸化炭素を吸着し、それを有用化合物へ化学変換する不均一系触媒の開発が求められている。本研究では、金属を含まない安価な階層的多孔構造を有する無機材料を合成し、それを用いて二酸化炭素を炭素資源として有効に利用することを目的とする。我々は、メタルフリーの多孔性材料として窒化ホウ素を合成し、それらが代表的な塩基反応において高活性固体酸塩基触媒として機能することを見出してきた。本研究では、多孔質高表面積窒化ホウ素を合成し、それを固体酸塩基触媒および光触媒として用いることで、二酸化炭素を基質とした各種反応へ展開することを目的とした。

2. 研究成果および考察

まず窒化ホウ素材料の多孔質化、高表面積化および固体塩基触媒作用の向上について検討した。多孔質窒化ホウ素は、通常はホウ酸と尿素を混合し、その後アンモニアあるいは不活性ガス中で高温加熱することにより熱分解を経て得られる。窒素源として尿素だけでなくヘキサメチレンテトラミン(HMTA)を混合して熱分解することで、表面積が増大し、塩基性を有するアミノ基の量も増加、結果として塩基触媒反応活性が著しく向上(5倍)することができた。これは窒化ホウ素が合成される際、尿素やHMTAはBN多孔体の窒素源になるだけでなく、熱分解中に発生するガスのもと(ポロゲン)として作用するためであり、尿素とHMTAの熱分解温度が異なることに起因した。具体的には、ホウ酸(B):尿素(U):HMTA(H)をモル比で1:1:1や1:0.5:1.5にて混合し合成することで、塩基反応のクネーバナゲル縮合反応(メトキシベンズアルデヒドとマロノニトリル)において、B:U=1:1の場合の生成物収率が10%程度であったのに対し、50%、80%であった。

さらに、窒化ホウ素の多孔性を高めるため、ホウ酸、尿素に加えて、メラミン(M)を用いて試料を調製した。B:M:U=1:1:4あるいは、1:1:5とすることで、表面積の飛躍的な向上が見られ、B:M:U=1:1:4では $1111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、B:M:U = 1:1:5では $1378 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。このとき、ミクロ孔が多く生成し、 CO_2 の吸着量も増大した。B:M:U=1:1:5で作製した多孔質窒化ホウ素は、室温において CO_2 の吸着量は 27 mL g^{-1} であり、ミクロ孔が多く含まれていることとよい相関があった。

これらの試料を用いて、エポキシドと二酸化炭素による環状カーボネート合成を行った。エポキシドとしてエピクロロヒドリンを用い、5気圧の CO_2 、テトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)を添加して反応を実施したところ、目的生成物の環状カーボネートが高収率(96%)で得られた。触媒

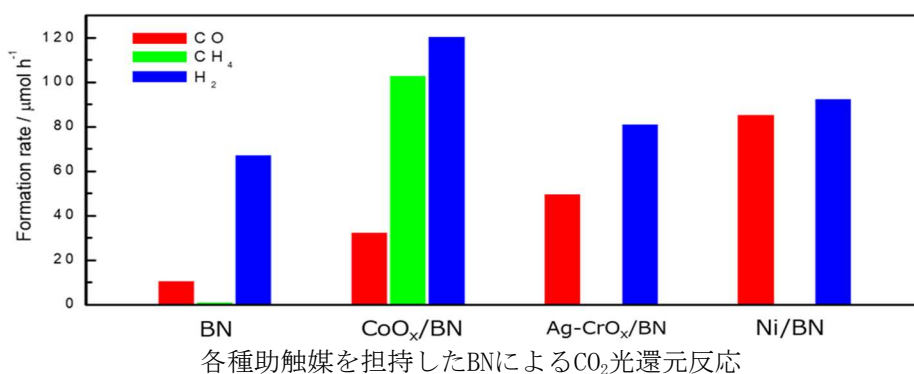


は繰り返し使用可能であった。

多孔性窒化ホウ素は他のエポキシド（スチレンオキシド）のCO₂環化付加反応においても活性を有し、その触媒活性は細孔特性に大きく依存した。これまでの窒化ホウ素の固体酸塩基触媒としての開発では、主に、窒化ホウ素の塩基性が種々の触媒反応に寄与してきたが、エポキシドのCO₂環化付加反応においては、窒化ホウ素の有する酸性が反応を促進していると考えられる。滴定により算出した酸点量を元に触媒の反応活性をターンオーバー数(TON)で評価すると、窒化ホウ素触媒では100を越えるTONを示した。

次に、窒化ホウ素の異なる用途として光触媒としての応用に取り組んだ。光触媒を用いたCO₂の還元は多電子反応である上に、CO₂が非常に安定で反応しにくい分子であるため、現在まで高い活性を示す触媒は少ない。また、水素の生成電位はCO₂からのCO生成よりも低いため、水分解反応が競争的に起こり、CO₂由来の還元生成物の選択率が低くなるという課題もある。窒化ホウ素(BN)はその広いバンドギャップ(約6.0eV)や、化学的に不活性な性質から光触媒としてはこれまでほとんど検討されていなかったが、我々はCO₂の光還元反応に活性を示すことを見いだした。本研究では窒化ホウ素光触媒のCO₂還元反応の高活性化や選択性の向上を目指し、窒化ホウ素の結晶性や合成方法についての検討や各種助触媒の検討を行ったところ、助触媒による活性向上の効果が顕著であった。CO₂の光還元反応は流通系の光反応装置を用いて行った。光触媒500mgと0.1MのNaHCO₃ 0.70Lを内部放射型のガラス容器に入れ、内部から400W高圧水銀ランプを用いて光を照射した。

BNを用いてCO₂の光還元反応を行うと、代表的な光触媒であるTiO₂より高い活性を示した。また、光析出法でそれぞれBNに対して1.0wt%となるようにAg, Crを担持させたBNでは、より高いCO生成速度を示し、CH₄生成が抑制できた。様々な助触媒を検討した結果、Ni担持BNでは、CO₂還元の活性は低下したが、水素処理を行い還元させたNiを助触媒として用いると活性の向上が見られた。400°C以上で水素処理したNi担持BNを用いて光還元反応を行うと、CO生成速度は90 μmol/hに達し、AgCr担持BNよりも1.8倍高いCO生成速度が得られた。CH₄生成は確認できず、選択率の向上を行うことができた。



3. 将来展望

熱分解法により作製した窒化ホウ素は1000 m² g⁻¹を越える高表面積の材料であり、マイクロ細孔が発達している。その点では活性炭と類似しているが、二酸化炭素を多く吸着し、表面には酸性官能基だけでなく、塩基性官能基も多く存在する。そのため各種酸塩基触媒反応に活性を示す。また、バンドギャップを有するため、光触媒としても利用でき、実際に二酸化炭素の光還元反応において有意な触媒活性を示すことがわかった。今後は、その多孔性と表面酸塩基性を活かした高難度反応への展開や、炭素などのヘテロ元素のドーピングによる酸塩基制御や、光触媒反応活性の向上が見込める。

4. 研究発表

学会発表：

・宮本鉄平、ソングジュンテ、渡邊源規、高垣敦、石原達己、“多孔質BN触媒を用いたCO₂とエポキシドからの環状カーボネート合成”、第13回触媒科学研究発表会、触媒学会西日本支部、金沢大学、2022年6月10日

Results of cycloaddition of epichlorohydrin with CO₂ using boron nitride catalyst^a

Entry	Catalyst	S _{BET} /m ² g ⁻¹	Acid amount / mmol g ⁻¹	Yield /%	TON ^b
1	B:U = 1:4	593	1.0	76	152
2	B:U = 1:5	669	1.1	90	164
3	B:M:U = 1:1:4	1111	1.4	87	124
4	B:M:U = 1:1:5	1378	1.8	96	107
5	MgO	20	-	80	-

^a Reaction conditions: epichlorohydrin (10 mmol), TBAB (39 μmol), CO₂ (0.5 MPa), catalyst (50 mg), toluene (1 mL), 403 K, 18 h.^b Turnover number. Calculated on the basis of the acid amount.

- ・高垣敦、“無機材料の新しい触媒機能開拓”、第441回触媒化学研究センターコロキウム、北海道大学触媒科学研究所、2022年10月14日（招待講演）
- ・高垣敦、“メカノケミカル反応による触媒合成と触媒反応”、JAIST物質化学フロンティアシンポジウム2022、北陸先端科学技術大学院大学、2022年12月20日（招待講演）
- ・森山智貴、高垣敦、ソングンテ、渡邊源規、石原達己、“窒化ホウ素光触媒によるCO₂還元”、第60回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場、2023年7月1日
- ・高垣敦、“窒化ホウ素の固体酸塩基触媒作用”、第132回触媒討論会、触媒学会、北海道大学、2023年9月13日（予定）（招待講演）

査読付き研究論文：

Atsushi Takagaki*, Shohei Nakamura, Shun Ashimura, Masaaki Yoshida, Jun Tae Song, Motonori Watanabe, Shigenobu Hayashi, Tatsumi Ishihara, ” Mixing nitrogen-containing compounds for synthesis of porous boron nitride for improved porosity, surface functionality, and solid base catalytic activity” , Applied Catalysis A: General, 638 (2022) 118635.