

研究成果報告書

研 究 題 目		二酸化炭素の回収を目指した窒化ホウ素 吸着材料の開発	実 施 年 度 2024-2025 年度
代 表 研 究 者	所 属	岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域（理）	
	氏 名	大久保 貴広	印
1. 研究の目的・背景			
細孔サイズ 2 nm 以下の「ミクロ孔」と呼ばれる空間内で形成される凝縮相はバルクとは異なる構造や物性を示す。近年、細孔体の一つとして六方晶窒化ホウ素（h-BN）を骨格とする細孔体（pBN）に注目が集まっている。h-BN は黒鉛類似の構造であるが、白色の絶縁体であるなど黒鉛とは全く異なる性質を示す。更に、h-BN の基底面に局所的な電荷の偏りがある点も黒鉛と決定的に異なる。つまり、サブナノ空間による閉じ込め効果に加えて、pBN はいわば「表面極性」の効果により、同じ細孔構造を有する炭素材料とは異なる閉じ込め効果を発揮すると考えられる。実際、申請者らは pBN が N₂ の四重極モーメントによる相互作用分だけ活性炭の細孔表面近傍よりも安定化させていることを見出した。この知見を活かして、CO₂ を強力に補足できる吸着剤を開発できるのではないかとの発想に至った。本研究では世界的に注目が集まりつつある pBN を広く利活用することを目指し、材料の創製から基本的な性能の解明、そして社会実装へと繋がる研究を実施することとした。 CO₂ 回収を主目的とする材料は、2050 年時点におけるカーボンニュートラルを実現するためには必要不可欠であることは言うに及ばず、即戦力となる材料の開発が急務である。現在、ゼオライト等のミクロ孔性吸着剤を利用した空気中からの CO₂ 直接分離（direct air capture; DAC）技術の開発が進められている。ミクロ孔が CO₂ を強力に吸着できるという点は疑いのない事実であるが、CO₂ 吸着後の材料を再生する過程で加熱処理が絶対に必要で、その熱量は強力な吸着剤ほど大きくなる。吸着能と脱離能は相反する機能であり、全てを満足するためには、材料の幾何構造や表面状態を如何に最適化するかが一番の課題である。pBN に関して、これまで申請者が創製してきた材料の全細孔に占めるミクロ孔の割合は 40% 以下であるが、CO₂ の回収を目指した場合、ミクロ孔のみから構成される pBN が必要となる。室温において大気中の CO₂ 濃度（約 400 ppm）付近以上から工場の排ガス等に含まれる高濃度（約 2,000 ppm）付近までの吸着剤単位質量あたりの CO₂ 吸着量が市販の活性炭を凌駕し、且つゼオライトよりも低い温度で吸着剤の再生が可能な材料を最終目標に位置付ける。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

サブナノレベルで BN の細孔サイズを制御する方法の確立

2 年間で得られた研究成果の中でも、比表面積が市販の活性炭に匹敵するミクロ孔性 pBN を得られた点は大きな進展である。ミクロ孔性 pBN を得るためにはメラミンとホウ酸を前駆体と用いて、水素またはアンモニアを窒素で希釈した混合ガス気流下で焼成することで得られることを見出した。アンモニア環境下での合成は pBN に限らず市販の無孔性 BN を得る際にも用いられるが、水素雰囲気では pBN を合成するスキームはこれまで報告例がない。そもそも、水素に対して当初目論んでいたのは、下欄で述べる表面改質であり、h-BN 微結晶のエッジを水素で還元することで高湿度条件でも耐久性を維持しつつ、アミン基が導入されることで CO₂ の吸着量増加が見込めると考えて実施した。ところが、窒素で希釈した水素気流下で pBN を合成すると、アンモニアに匹敵またはそれ以上に比表面積が大きく、かつミクロ孔で構成される pBN を得ることに成功した。詳しい反応メカニズムについては今後検討する必要があるが、当初の予定とは異なるルートで目的とする材料が得られたことは、本研究助成によるサポートで2年間にわたり継続的に研究を実施できた賜物であると考えている。

BN 細孔体の二酸化炭素吸着を促進する表面改質手法の確立

CO₂ に対する相互作用を高める化学種を pBN 表面に修飾する合成手法の開発に取り組んだ。先にも述べたとおり、CO₂ と強い化学結合を形成するアミン種の導入を試みた結果として極めて高い比表面積を有する pBN を得るという別の成果を創出した。一方、前駆体に炭素を比較的多く有しているメラミンを用いることでミクロ孔性の pBN が得られると同時に炭素の導入量を容易にコントロールできることも見出した。この材料については CO₂ の吸着を化学的に促進する効果は残念ながら見られなかった。更に、酸素と同じ 16 族元素である硫黄種の導入も試みた。前駆体に硫黄を含むチオ尿素を用いることで硫黄種を定量的に導入できると目論んだ。結果として、硫黄種の導入量は 1 atm% 以下に留まり、且つ pBN の比表面積が著しく減少する結果となった。そのため、CO₂ 吸着材として機能を発揮させるのは困難であると判断した。

種々検討した結果、CO₂ に対して前項で述べた高比表面積 pBN が最も優れた CO₂ 吸着能を示すことが明らかとなった。具体的には、市販の活性炭に比べて比表面積当たりの CO₂ 吸着量が pBN において最大で 1.16 倍大きくなり、吸着初期における吸着熱も活性炭の約 1.3 倍になるなど、CO₂ との高い親和性を確認することができた。

結果として当初計画していた pBN のエッジ構造を制御による CO₂ 吸着促進には至らなかったが、派生的に得られた極めて高表面積な pBN が CO₂ に対して活性炭よりも優れた吸着能を有していることを見出すことができ、2 年間の研究で目指していた目標である「CO₂ 吸着分離材料に資するミクロ孔性 pBN の開発」は達成できたと判断している。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

【2024 年度 進捗状況報告（2024 年 11 月末）時点】

2024 年度分として配分頂いた 900,000 円のうち、11 月末現在で 592,136 円（66%）を執行した。当初予算で計上させてもらった費目のうち、未執行の費目区分はこの時点でなかった。大きな支出として自動吸着量測定装置のポンプ更新費を予算として 400,000 円計上していたが、他の研究でも共通して利用する装置であることから、本研究相当額としては当初の予算から減額での支出となった。

【2024 年度 進捗状況報告（2024 年 11 月末）以後の状況】

11 月末現在の残額である 307,864 円については、学会参加旅費 65,260 円、学会参加費 3100 円、および共同利用実験装置使用料 11,000 円を執行し、残りは全て研究関連消耗品として執行した。

【2025 年度の状況】

2025 年度分として配分頂いた 400,000 円のうち、当初の計画どおり実験に必要な消耗品類の購入に充当した。消耗品類以外の支出として、学会参加および実験打ち合わせ旅費 117,380 円、学会参加費 7,000 円、および学内共通機器利用料 16,500 円をそれぞれ支出した。

2 年間で拝受した研究費総額 1,300,000 円は 2026 年 3 月末までに全額執行した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

二酸化炭素の正味の排出量を実質ゼロとするカーボンニュートラル（CN）が広く叫ばれる中で、真の CN には二酸化炭素の排出抑制と同時に排出された二酸化炭素を回収する技術の両輪を機能させる必要がある。とりわけ、空気中に存在する約 420 ppm 程度の極めて低濃度の二酸化炭素を回収する技術である DAC はアミン系吸収剤が先行して実用化されている一方で、エネルギー消費を極限まで抑えるために物理吸着を主体とする材料が望まれている。本研究で対象とした pBN は未だ発展途上の材料ではあるが、炭素系よりも優れた物理吸着特性を示し、化学的にも極めて安定な材料であることから、基礎研究と並行して実用化に向けた開発研究も進めるべき材料である。

本研究により、ミクロ孔性 pBN を再現良く調製することに成功し、次のステップとして、ミクロ孔サイズを精密にコントロールするための技術開発が欠かせない。ミクロ孔の精密コントロールにより分子ふるい機能を付与できるため、混合ガス中から分子サイズと pBN 表面との相互作用の両方によるデュアルなふるい機能を創出できる可能性が高い。pBN はセラミクス材料であるため、1000℃以上での焼成過程が欠かせない点は引き続き問題ではあるが、高付加価値を付与することで実用にも資する材料へと発展するよう、引き続き開発を進めたい。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

紙上晴樹，大久保貴広

細孔性窒化ホウ素の蒸気雰囲気下での安定性と CO₂ 吸着能の評価

第 42 回関西界面科学セミナー，同志社大学，2024 年 7 月 27 日

山下雅仁，恵上凱，濱野瑛輝，大久保貴広

窒化ホウ素細孔体の細孔および表面化学状態制御

第 75 回コロイドおよび界面化学討論会，東北大学，2024 年 9 月 17-20 日

紙上晴樹，恵上凱，山下雅仁，大久保貴広

窒化ホウ素細孔体の表面制御と高比表面積化

2025 年度材料技術研究協会討論会，島根県民会館，2025 年 12 月 5-6 日

紙上晴樹，恵上凱，内藤咲子，近藤篤，大久保貴広

細孔性窒化ホウ素のアルコール蒸気吸着特性

日本化学会第 106 春季年会，日本大学，2026 年 3 月 17-20 日