

## 多孔質球状中空シリカ内での窒化ホウ素の合成 (2)

## - 窒化ホウ素の合成 -

## Synthesis of boron nitride in porous hollow silica spheres (2)

## -Synthesis of boron nitride-

○梅垣哲士<sup>1</sup>, Damien Alligier<sup>2</sup>, Pauline Fombelle<sup>2</sup>, Kevin Turani-I-Belloto<sup>2</sup>, Carlos A. Castilla-Martinez<sup>2</sup>, Umit B. Demirci<sup>2</sup>

\*T. Umegaki<sup>1</sup>, D. Alligier<sup>2</sup>, P. Fombelle<sup>2</sup>, K. Turani-I-Belloto<sup>2</sup>, C.A. Castilla-Martinez<sup>2</sup>, U.B. Demirci<sup>2</sup>

Abstract: The present study investigated synthesis of boron nitride within porous hollow silica spheres. Hollow silica spheres were immersed in ammonia borane solution in tetrahydrofuran in Argon atmosphere. The obtained sample was dried at 433 K in vacuum and calcined at 873 K in nitrogen flow to form boron nitride within the hollow spheres. Pore volume of the dried sample was about 50% lower than that of porous hollow silica spheres without significant difference of their average pore diameters, indicating that ammonia borane was infiltrated within void of the hollow spheres. In addition, boron nitride was identified from the results of IR spectrum and XRD profile of the sample treated at 873 K in nitrogen flow.

## 1. 緒言

窒化ホウ素は、大きなバンドギャップを持つことや熱伝導性、耐酸化性に優れていることから、光学デバイスや発光材料、熱整流素子などへの応用が期待できる<sup>[1]</sup>。さらに軽量で物理吸着特性にも優れていることから水素貯蔵材料としての利用も期待されている<sup>[2]</sup>。他の材料でも見られるように、窒化ホウ素をナノサイズ化することでその特性が特異的に向上する場合があります<sup>[1,2]</sup>。その影響を検討するにあたってナノ構造が制御された窒化ホウ素を合成することが重要である。ナノサイズの窒化ホウ素を合成するにあたって様々な原料が利用されているが、中でもアンモニアボラン ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) のような分子状の窒素 - ホウ素化合物を使用することで、分子化学的な形成メカニズムを明らかにしつつ合成が可能になる<sup>[2]</sup>。一方で、ナノ材料を合成する有効な方法の一つに、多孔質材料内に原料を充填し、微細な細孔の中で材料を合成する方法がある。特にアンモニアボランのような分子状の窒素 - ホウ素化合物を充填した場合、化合物の脱水素分解が促進され<sup>[3]</sup>、より少ないエネルギー消費によりナノサイズの窒化ホウ素の合成が期待できる。本研究では、多孔質材料として比較的形状制御が容易なシリカの球状中空材料を合成し、アンモニアボランを充填し、中空内で窒化ホウ素を合成することを試みた。球状中空材料は、体積/比表面積比が大きく、比較的少量の化合物を充填可能である。さらに中空材料を構成する膜の厚さの微細構造を制御することで、中空内外を化合物が選択的に透過することが可能である。本発表では、アンモニアボランを出発原料とし、テトラヒドロフランに溶解したアンモニアボラン溶液を多孔質球状中空シリカ内に導入した上で熱処理を行うことで窒化ホウ素の合成を試みた。

## 2. 実験

水中に形成する1-ドデカノール油滴と界面活性剤を利用する方法<sup>[4]</sup>で調製した多孔質球状シリカをアルゴン雰囲気下でアンモニアボラン溶液に浸漬し、4 h かくはんした。なお、シリカには酸性点が存在し、水やアルコールを溶媒として使用した場合、アンモニアボランが分解する可能性があるため、テトラヒドロフランを溶媒としてアルゴン雰囲気下で多孔質球状シリカ内にアンモニアボラン溶液を充填した。その後、433 K、真空条件下で乾燥して前駆体を得、873 K、2 h、窒素気流中で熱処理をすることで、多孔質球状中空シリカに内包された窒化ホウ素を得た。得られた試料のキャラクタリゼーションは、窒素吸脱着測定、走査型顕微鏡、赤外分光法、およびX線回折により行った。

## 3. 結果と考察

多孔質球状シリカ内への充填量を評価するため、充填前後の試料について窒素吸脱着測定により物性の評価を行った。その結果、多孔質球状中空シリカと比較して乾燥後の前駆体では、窒素吸脱着量が全相対圧領域で大幅に低下していることが確認された。さらに特に平均細孔径がほとんど変わらず、比表面積および細孔容積が減少していることが確認された。特に細孔容積は充填前と比較して約50%程度になっていることから、中空内にアンモニアボランが充填されてい

1 : 日本大学理工学部、2 : Institut Européen des Membranes, University of Montpellier

ることが示唆された。また、多孔質球状シリカ、乾燥後の前駆体、熱処理後の試料について形状を走査型電子顕微鏡写真の結果から比較した。この結果より粒径 2, 300 nm 程度の球状粒子で構成され、アンモニアボラン充填前のシリカ粒子の粒径と大きな違いはないことが確認された。一方で、乾燥後の前駆体および熱処理後の試料について窒素-ホウ素化合物が形成しているか

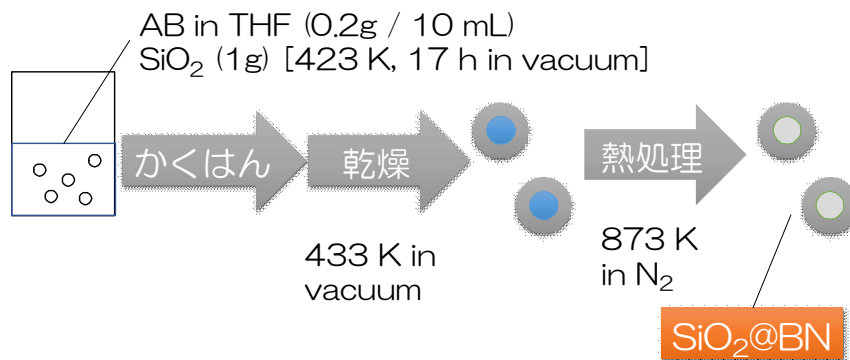


Figure 1. Scheme for synthesis of boron nitride in hollow silica spheres.

どうかを確認するため赤外分光測定および X 線回折測定を。また赤外分光スペクトルの結果から 873 K で熱処理した試料のスペクトルに B-N, Si-O-Si, および B-N-B 結合に由来する吸収が確認された。さらに X 線回折の結果からも窒化ホウ素に由来するピークが確認されたことより、球状中空シリカ内で窒化ホウ素が合成可能であることが示唆された。また、B-N 結合に由来する吸収が 433 K で乾燥した前駆体と比較して 873 K で熱処理した試料で低波数側にシフトしていることが確認された。この結果より、433 K で乾燥した前駆体ではある程度 B-H および N-H 結合が残っているポリアミドボランが形成し、873 K で熱処理をすることでより B-H および N-H 結合が減少し、ほぼ水素を含有しない窒化ホウ素が形成している<sup>[5]</sup>ことが示唆された。

#### 4. 結言

本研究では多孔質球状中空シリカにアンモニアボラン/テトラヒドロフラン溶液を浸漬し、乾燥、熱処理をすることで窒化ホウ素の合成を試みた。その結果乾燥後の試料の細孔容積が多孔質球状中空シリカと比較して約 50%減少している一方で、平均細孔径には大きな変化がないことが確認された。このことより中空内にアンモニアボランが充填されていることが示唆された。乾燥後と熱処理後の試料に関して IR スペクトルよりいずれの試料にも B-N および B-N-B 結合に由来する吸収が確認され、さらには XRD 図形から窒化ホウ素の存在が確認された。さらに IR スペクトルの結果から B-N 結合に由来する吸収が乾燥後の前駆体と比較して熱処理後の試料で低波数側にシフトしていたことから、433 K で処理することでポリアミドボランが形成し、873 K で窒化ホウ素が形成していることが示唆された。

#### 5. 参考文献

- [1] Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando, D. Golberg, "Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 45, p. 3989, 2016.
- [2] A. Lale, S. Bernard, U. Demirci, "Boron Nitride for Hydrogen Storage", *ChemPlusChem*, Vol. 83, p. 893, 2018.
- [3] A. Gutowska, L. Li, Y. Shin, C.M. Wang, X.S. Li, J.C. Linehan, R.S. Smith, B.D. Kay, B. Schmid, W. Shaw, M. Gutowski, T. Autrey, "Nanoscaffold Mediates Hydrogen Release and the Reactivity of Ammonia Borane", *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol. 44, p. 3578, 2005.
- [4] L. Han, Y. Zhou, T. He, G. Song, F. Wu, F. Jiang, J. Hu, "One-pot morphology-controlled synthesis of various shaped mesoporous silica nanoparticles", *J. Mater. Sci.*, Vol. 48, p. 5718, 2013.
- [5] S. Frueh, R. Kellett, C. Mallery, T. Molter, W.S. Willis, C. King'ondo, S.L. Suib, "Pyrolytic decomposition of ammonia borane to boron nitride", *Inorg. Chem.*, Vol. 50, P. 783, 2011.