

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420746

研究課題名(和文) 金属との相互作用を活用したグラファイト状窒化炭素の特性制御

研究課題名(英文) Property control of graphitic carbon nitride with interactions with metals

研究代表者

佐野 泰三 (SANO, Taizo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・環境管理研究部門・主任研究員

研究者番号：30357165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：可視光を照射すると触媒作用を示すグラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)が近年注目されており、金属との複合化による新たな機能発現を狙い、複合化手法をを検討した。g-C₃N₄をアルカリ水溶液中で水熱処理して比表面積を増大させた後、酢酸銀水溶液中で高せん断混合(高速で回転するブレードで強制的に混合すること)したところ、光吸収端が長波長シフトするとともに、直径1nm以下の金属銀ナノ粒子の凝集体が担持された。この銀微粒子がメチルメルカプタンと接触すると、メチルメルカプタンを吸着しやすい配置へと移動して吸着サイト数を特異的に増大させ、メチルメルカプタンを高い効率で光触媒的に分解することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Composite of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) with metals were studied for developing new performances. Visible-light active g-C₃N₄ was prepared by condensation of melamine at 550C, followed by alkaline hydrothermal treatment to increase the surface area. Prepared g-C₃N₄ was mixed with silver acetate solution at a high shear rate (shear mixing method). In the shear mixing, silver ion was reduced with a fraction of g-C₃N₄ to form aggregation of metallic silver nano-particles on the surface of g-C₃N₄. The silver particles had high mobility, and the silver particles spread on the surface by adding methyl mercaptan as adsorbate. The adsorption site for methyl mercaptan was specifically increased, and the photocatalytic activity on the degradation of methyl mercaptan was also significantly improved.

研究分野：材料化学

キーワード：機能性複合材料 窒化炭素 光触媒 金属複合化 吸着 悪臭 可視光

1. 研究開始当初の背景

メラミンやシアナミドの熱分解により合成されるグラファイト状の層状化合物 ($g-C_3N_4$) が可視光照射下で水を分解することが報告されてから [Wang ら, Nature Mater. 8 (2009) 76]、 $g-C_3N_4$ の光・熱触媒、光電変換材料、燃料電池、蛍光材料等への応用が検討されている。組成は $C_3N_{4+x}H_y$ ($0 < x < 0.6$, $0 < y < 2$) で表すことができ、メレムユニットが連結した窒化炭素ポリマー層が積層した構造が有力である。 $g-C_3N_4$ には、(i)C、N、H 元素で構成されるため資源制約が随伴しない、(ii)有機物であるにも関わらず 500 まで安定である、(iii)非共有電子対を有する窒素原子を多量に含み、錯体形成能力に富むと期待できる、などの特長がある。メラミンの熱分解で得られたバルク状の $g-C_3N_4$ の比表面積は触媒として用いるには小さく、光触媒活性は無視できる程度だったが、アルカリ水溶液中での水熱処理により比表面積が増大して空気浄化用の光触媒として利用できることを提案者らが報告した (科研費 23760679)。しかし、空気中の汚染物質分解速度の増大率は比表面積の増大率とほぼ同じであり、光応答波長も同じであり、 $g-C_3N_4$ の新たな機能を発現させたわけではなかった。

比表面積を増大させる手法の開発過程で、塩化亜鉛や硝酸銀の水溶液中で $g-C_3N_4$ を水熱処理すると、比表面積が増大することやバンドギャップが僅かに短波長側に移動することが確認された。また、塩化ルテニウム水溶液中での水熱処理による電気伝導度の増大も確認された。鉄イオンとシアナミドを焼成して得られる $Fe-g-C_3N_4$ による Friedel-Crafts 反応も報告されており [Goettmann ら, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 4467]、熱触媒活性に金属イオンが影響を与えると推察された。得られた $g-C_3N_4$ の積層構造に変化が生じたと推察されるが、金属種がどのように作用したか、または配位しているかは明らかでなかった。水分解を促進する助触媒としての金属添加は比較的多く研究されてきたが、 $g-C_3N_4$ の特性の制御を狙った金属複合化に関する研究は少なかった。

$g-C_3N_4$ は 2 次元状の窒化炭素シートが積層したグラファイト状の構造を有するが、濃硫酸中で超音波処理すると窒化炭素シート中の水素結合が切断されてシート構造が崩れ、溶液をアルカリ性に戻すと再積層することが確認された。この再積層の過程で金属イオンや金属酸化物微粒子などを添加すると、分子レベルで窒化炭素ポリマー (polymeric melon, $-(C_6N_9H_3)_n-$) と複合化する可能性がある。より単純な金属複合化手法としては、メラミンやシアナミドと金属塩を混合して焼成することにより、窒化炭素形成時に金属イオンを取り込ませる方法が考えられた。同種の金属元素を複合化しても、異なる調製法により異なる構造と特性が得られると期待

された。

金属種との相互作用により窒化炭素シートの平面性や面内周期性、積層構造に変化が生じれば、バンドギャップや吸着特性が変化する。光照射時には LUMO (窒化炭素末端のシアノ基にまで広がる) から金属イオンへの電子移動、HOMO から金属酸化物への正孔移動が期待され、 $g-C_3N_4$ 単体のときとは異なる活性点における酸化還元反応、異なる波長への光応答、吸着力の向上などが期待された。酸化チタン光触媒に銀イオンを高分散担持すると銀イオンと相互作用のあるメチルメルカプタンや亜酸化窒素の分解速度が飛躍的に向上すると知られており、金属複合化により選択的な光触媒反応ができる可能性もあった。また、類似の層状化合物であるグラファイトの層間にアルカリ金属を挿入すると、水素貯蔵機能が向上することが報告されていた。

2. 研究の目的

以上の背景から、金属と $g-C_3N_4$ の複合化は、 $g-C_3N_4$ の特性を制御し、機能を拡張する手法の一つになり、新たな触媒反応、電極材料、吸着・吸蔵材料、センサー等への展開につながると期待される。本研究では、金属種と窒化炭素の複合化手法を開発し、 $g-C_3N_4$ 単体では得られない新機能の発現、または機能の大幅な拡張を目指す (図 1)。表面への金属担持ではなく、層間への金属挿入や金属酸化物微粒子の窒化炭素被覆により、光応答波長や伝導特性を制御し、光触媒や電極としての機能を拡張する。また、複合化した金属が結晶構造、電子構造、表面特性に与える影響を解析し、金属の作用機構を明らかにする。

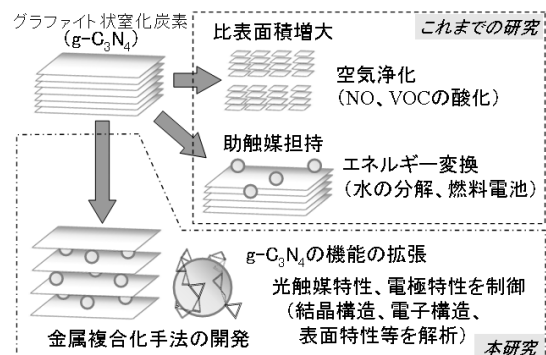


図 1 研究の全体像

3. 研究の方法

(1) $g-C_3N_4$ への金属複合化手法の開発

$g-C_3N_4$ の合成時に金属を添加する方針と、 $g-C_3N_4$ を合成した後に金属を添加する方針の両面から金属複合化手法の開発を進める (図 2)。次の ~ の手法を初めに検討するが、それ以外の方法も適宜試みる。 $g-C_3N_4$ の前駆体であるメラミンやシアナミドと金属塩を混合し、昇温速度・雰囲気を制御しながら 500 ~ 650 で重合させる乾式高温重合法、メラミンの重合で得られる $g-C_3N_4$ を金属塩水溶液中で水熱処理 (約 150) する水熱添加

法、 $g-C_3N_4$ をアルカリ水熱処理や濃硫酸処理で剥離や分子化した後に金属塩水溶液を添加し(室温)複合体を形成する再構成法。

添加する金属元素として、 $g-C_3N_4$ に含まれると予想されているアミノ基やシアノ基との相互作用の期待できる Ru, Ni, Zn, Pd 等、窒素や硫黄を含む化合物との相互作用が期待される Ag, Cu, Au 等を検討する。Pd や Ru 等の燃焼触媒に用いられる元素を添加する場合、

の手法では窒化炭素が燃焼する可能性があり、昇温時の酸素分圧や雰囲気制御が必要であると予想される。また の手法でも、Zn を添加して 150 以上にすると $g-C_3N_4$ が完全に分解することがわかっており、処理温度の制御と非水溶媒の適用が必要な可能性がある。

X 線回折による層間距離の解析、EXAFS による金属間距離の解析、光電子分光法による金属元素種及びそれに配位する窒素、炭素原子の電子状態の解析、蛍光スペクトルによる電子構造の解析、レーザー脱離質量分析法による分子構造の分析等を組み合わせ、結晶構造および電子構造を解析する。3 種の金属複合化手法により得られる複合体の構造が異なるのであれば、原因を解析する。

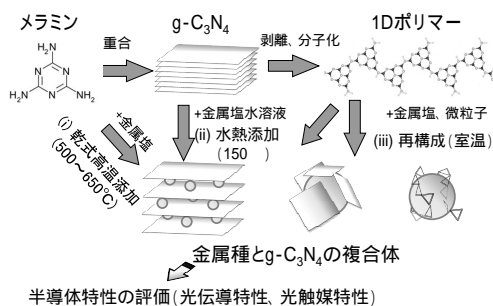


図2 $g-C_3N_4$ の金属複合化手法

(2) 光伝導、蛍光、光触媒および吸着等の特性の解析

光伝導特性については金属複合化手法と金属種、添加濃度が与える効果を解析する。薄膜電極等を用い、バイアスおよび照射光の波長を変化させて電流を測定する。蛍光スペクトル及び励起スペクトルの測定により、金属種がバンド構造に与える影響を解析する。また、光電子分光法を用い、金属種に配位した窒素原子や炭素原子の電子状態を解析する。これらの解析により単なる混合物か複合化された新規物質であるかを評価する。

光触媒特性および吸着特性の解析ではメチルメルカプタン(または特異的な吸着の期待できる他の分子)の酸化分解を解析し、添加された金属種がメチルメルカプタン分子の硫黄の吸着サイトとなり、電子の授受が行われる活性サイトになるかを解析する。以上の解析において、表面への金属イオン担持(従来法)との差異の検出を常に念頭に置き、特性の面からも新規複合体の発見に努める。

4. 研究成果

(1) グラファイト状窒化炭素($g-C_3N_4$)への金属複合化手法の検討

$g-C_3N_4$ の前駆体であるメラミンやシアナミドと金属塩を混合し、昇温速度・雰囲気制御しながら 500~650 で重合させる乾式高温重合法の検討では、窒化炭素の分解を抑制するためにアンモニア雰囲気およびアルゴン雰囲気での重合を試みた。 $g-C_3N_4$ 様の層状構造や特異な光吸収特性を有する化合物は得られなかった。不活性ガス雰囲気中でも金属イオンが窒化炭素の分解を促進したためである。

$g-C_3N_4$ を各種の金属塩水溶液中で水熱処理(150)して得られた物質の可視紫外吸収スペクトルを図3に示す。Ru, Pd, Fe イオンを添加するとそれらの酸化物との混合物が生成し、可視吸収を与えたが、 $g-C_3N_4$ の吸収端は移動しなかった。Pd は 2nm 程度の微粒子として表面に担持された(図4)。Zn を加えた場合には吸収が短波長シフトし、 $g-C_3N_4$ のポリマー構造が短くなったことを示唆した。また、透過型電子顕微鏡(TEM)で針状の物質が見られた。Zn イオンの作用で $g-C_3N_4$ が部分的に加水分解されて剥離し、ロールの様に巻かれて針状の形態に変化したと推察された。

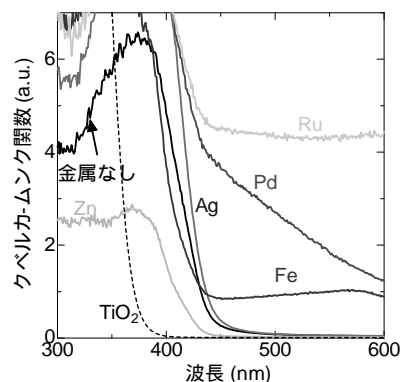


図3 金属塩水溶液中で水熱処理された $g-C_3N_4$ の可視紫外吸収スペクトル。

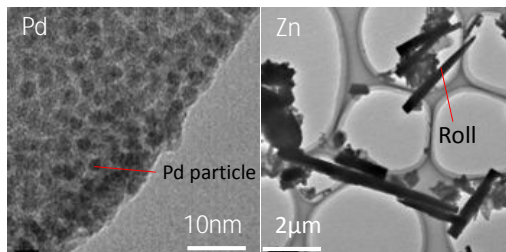


図4 水熱処理で得られた $g-C_3N_4$ の TEM 写真。

Ru や Fe のアセチルアセトナート錯体を添加して 150 で加熱しても、針状の有機結晶が得られ、 $g-C_3N_4$ とは異なる蛍光特性を示した。しかし、針状結晶には Ru および Fe は含まれず、 $g-C_3N_4$ が加水分解されて生成した低分子量の含窒素有機化合物であった。また、

層状構造を有しなかった。Ru アセチルアセトナートを用いた場合には、赤黒く着色した $g-C_3N_4$ が同時に得られたが、層状構造に変化はなく、吸収端もシフトしなかった。蛍光寿命を測定したところ (370nm 励起、450nm の蛍光を定量、3 成分にフィッティング) 主要な蛍光の寿命は Ru 添加 $g-C_3N_4$ で 7.0ns、Ru 添加なしで 6.9ns であり、優位な差はなく、 $g-C_3N_4$ と Ru の間の相互作用は確認されなかった。

$g-C_3N_4$ を剥離・微細化した後に金属塩水溶液を添加して複合体を形成する再構成法の検討では、 $g-C_3N_4$ を濃硫酸に懸濁させた後に少量の水を添加すると $g-C_3N_4$ の誘導体の溶液が得られることを見いだした。この誘導体溶液に金属塩を加えると、金属塩ごとに異なる構造の有機結晶が得られ、金属複合化に最も適した方法と予想された。しかし、元素分析や X 線光電子分光の結果から、取り込まれた金属イオン重量は $g-C_3N_4$ に対して数%未満と見積もられ、 $g-C_3N_4$ の構造ユニットレベルで金属を取り込んだ物質ではなかった。誘導体は水やエタノールが存在すると速やかに $g-C_3N_4$ に戻るため、金属塩水溶液やエタノール溶液を加えても、金属イオンを取り込む前に純粋な $g-C_3N_4$ に分離したと推察された。

誘導体溶液から濃硫酸を分離する手法を検討したが、非プロトン性溶媒では分離できず、プロトン性溶媒では金属イオンも分離され、金属イオンが $g-C_3N_4$ 内に残らなかった。また、硫酸処理により $g-C_3N_4$ の光触媒活性は半減した。活性に寄与するシアノ基で置換されたメレムやメラミンユニットが硫酸処理により減少したためと推察された。このため、強酸などで表面が改質されることのない金属複合化手法の開発を進めることにした。

グラフェンの合成法としてグラファイトを高せん断混合する方法が報告されており、 $g-C_3N_4$ への適用を試みた。グラファイトに用いられる界面活性剤と溶媒の組み合わせでは $g-C_3N_4$ に変化がなかった。グラフェンと異なり、 $g-C_3N_4$ を形成するポリマーにはアミノ基やピリジン様の窒素が含まれ、イオン性の物質との相互作用が強いと予想し、各種の金属塩水溶液を加えて高せん断混合した。酢酸銀または酢酸鉄水溶液を用い、周速 6.8m/s (10000rpm) で 70 分間高せん断処理すると、 $g-C_3N_4$ の X 線回折ピークが 1/5 に減少し、可視紫外吸収スペクトルの吸収端がわずかに長波長シフトした。積層方向の周期性が低下し、バンドギャップが減少した可能性が示唆された。酢酸銅と酢酸マンガンを用いた場合には X 線回折や吸収スペクトルの変化が小さく、構造やバンドギャップに与える影響は、金属イオン種に依存すると示唆された。

25wt% の銀を含む酢酸銀水溶液中で $g-C_3N_4$ を高せん断混合すると、金属銀の担持量が $30 \pm 2\text{wt}\%$ の試料が得られた。また、XPS により担持された銀は金属銀として存在することが確認された。高せん断混合において $g-C_3N_4$

一部が分解し、還元剤として働き、銀が金属として担持されたと推察される。

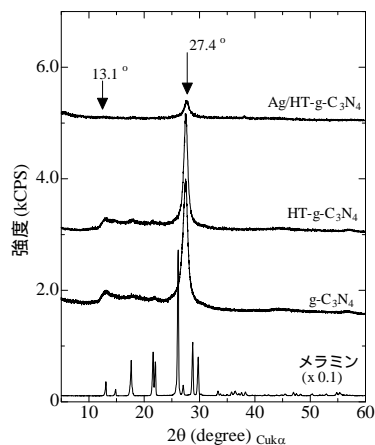


図 5 Ag 担持 $g-C_3N_4$ 調製における X 線回折図の変化。一番上が高せん断法で調製された Ag 担持 $g-C_3N_4$ 。

酢酸銀水溶液中で高せん断混合した $g-C_3N_4$ は、メチルメルカプタン (MM) の吸着及び光触媒酸化反応に高い活性を示した (図 6)。加えた銀イオンのモル数の 60% に相当する MM 分子 (1430 $\mu\text{mol/g}$) を吸着し、5ppm の流通式反応器で可視光を照射すると、93% の MM 除去率を示した。光電着法で担持した $g-C_3N_4$ の MM 分子吸着量は担持した銀のモル数の 14% に過ぎず、除去率は 67% だった。重量比で 25% に相当する銀を添加したにもかかわらず、高せん断法では 1nm 以下の銀粒子 (またはクラスター、イオン) として高分散担持されていると推察された。酸化チタン上の銀では吸着 MM 分子数は銀のモル数の 3% にしかならず、高せん断法で $g-C_3N_4$ に担持された銀は特異的に高い吸着量を示した。

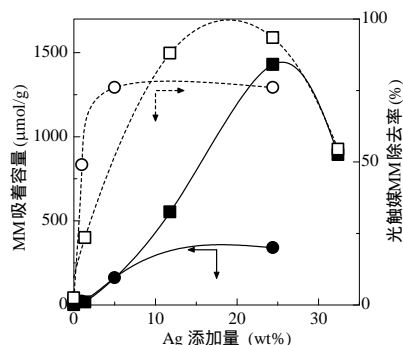


図 6 Ag 添加量と MM 吸着容量 (実線) および光触媒 MM 除去率 (破線)。は光電着法で、は高せん断法で銀を担持した $g-C_3N_4$ 。

高せん断法で担持した銀を電子顕微鏡 (TEM) で観察した (図 7)。MM 吸着前には直径 5 ~ 20nm の半球状の銀ナノ粒子集合体を確認されたが、MM 吸着後には $g-C_3N_4$ 表面に薄く帯状にへばりついた銀ナノ粒子のみが確認された。MM が吸着すると銀ナノ粒子が移動し、多量の MM を吸着できる配置をとったと推察された (図 8)。光照射後の銀はそれらの中間

的な状態であり、光触媒反応で MM が分解すると、銀が再び半球状に戻る力が働くと推察された。他の担持法や酸化チタン上で形成された銀の移動は確認できなかった。XPS で表面近傍の元素分析を行ったところ、銀は吸着反応を通じて 0 価の銀であり、また、MM 吸着後に銀 (Ag3d) のピーク面積が増大することが確認された。MM の吸着にともなって銀が移動し、XPS で検出されやすい最表面に存在する銀の割合が増大したためと推察された。この結果は TEM の結果と一致し、高せん断法で得られる銀ナノ粒子が高い移動度を有することが示唆された。

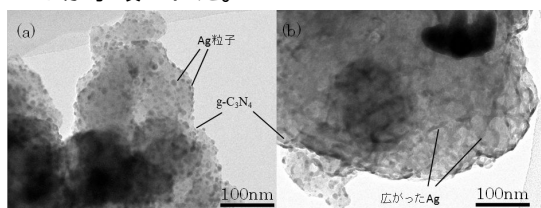


図 7 高せん断法で調製した銀担持 $g-C_3N_4$ の透過型電子顕微鏡写真 (TEM)。 (a) MM 吸着前、 (b) 吸着後。

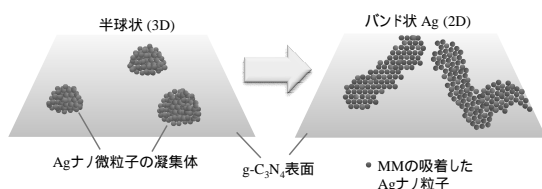


図 8 MM 吸着における Ag ナノ粒子の挙動の模式図。

$g-C_3N_4$ 粉末や銀担持 $g-C_3N_4$ を電気泳動堆積法で ITO ガラス上に固定し、120 で乾燥して光電極を作製した。Pt をカウンター電極として CV 測定を試みたが、 $g-C_3N_4$ の伝導性が低く、光を照射しても応答を確認できなかった。EXAFS による金属の分析も計画していたが、研究期間内に実施できなかった。電気化学的評価と EXAFS による銀の分析は今後の課題である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Taizo SANO, Kazuhide KOIKE, Tomoko HORI, Tsutomu Hirakawa, Yoshihisa OHKO, and Koji Takeuchi, Removal of methyl mercaptan with highly mobile silver on graphitic carbon-nitride ($g-C_3N_4$) photocatalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 査読有、2016、印刷中、

DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.05.057

佐野 泰三、寺本 慶之、堀 智子、根岸 信彰、竹内浩士、環境浄化光触媒としてのグラファイト状窒化炭素、JOURNAL OF THE SOCIETY OF INORGANIC MATERIALS, JAPAN、

査読有、Vol.21、2014、pp. 426-432、URL: <http://www.simj.jp/topics/search/search.php>

〔学会発表〕(計 5 件)

佐野 泰三、Modification of novel photocatalyst "Graphitic Carbon Nitride ($g-C_3N_4$)" by nonthermal plasma treatment、Plasma and Electrostatics Technologies for Environmental Application (PETEA2015) (国際学会)、2015 年 12 月 10 日、京都国際会館 (京都府・京都市)

佐野 泰三、グラファイト状窒化炭素上の高移動度な銀を利用した硫黄系悪臭物質の光触媒分解、第 22 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」(国際学会)、2015 年 12 月 04 日、東京理科大学 (千葉県・野田市)

佐野 泰三、銀複合化グラファイト状窒化炭素 ($Ag/g-C_3N_4$) による可視光照射下でのメチルメルカプタン除去反応、日本化学会第 89 春年会、2015 年 03 月 28 日、日本大学船橋キャンパス、(千葉県・船橋市)

佐野 泰三、Relation between nonthermal plasma and photocatalyst、KJPE2014 (The 3rd Korea-Japan Conference on Plasma and Electrostatics Technologies)、2014 年 11 月 07 日、チェジュ (韓国)

佐野 泰三、Modification of Graphitic Carbon Nitride ($g-C_3N_4$) for Visible-Light Responsive Photocatalyst with Metal Salts Solution、IPS-20 (20th international conference on photochemical conversion and storage of solar energy)、2014 年 07 月 28 日、ベルリン (ドイツ)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 脱臭用金属複合化窒化炭素とその製造方法

発明者: 佐野泰三、脇坂昭弘、堀智子、小池和秀

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 2015-236857

出願年月日: 2015 年 12 月 03 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐野 泰三 (SANO TAIZO)

国立研究開発法人産業技術総合研究所
環境管理研究部門 主任研究員

研究者番号: 30357165