

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月21日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550019

研究課題名（和文） グラファイト型窒化炭素の構造と物性に関する電子状態シミュレーション研究

研究課題名（英文） Electronic-Structure Simulation Study on Molecular Structure and Properties of Graphitic Carbon Nitride

研究代表者 杉本 学 (SUGIMOTO MANABU)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：80284735

### 研究成果の概要（和文）：

主に炭素と窒素からなるグラファイト窒化炭素(g-CN)は19世紀から合成されていた高分子であるが、その構造や性質についてはほとんど知られていなかった。21世紀に入り、金属を含まないにも関わらず触媒として作用することや、元素置換によって光導電性を示す電子機能材料としての利用できる可能性があることが見いだされるようになった。本研究ではg-CNの構造と興味深い反応性や物性との相関を明らかにする目的で、電子状態に関する計算シミュレーションによる解析研究を行った。

### 研究成果の概要（英文）：

Graphitic carbon nitride (g-CN) mainly made of carbon and nitrogen was synthesized in the 19-th century, but little is know about this compound. Since the beginning of the 21st century, it has been revealed that g-CN works as a metal-free catalyst and shows photoconductivity by element doping. These observations suggest that g-CN has a potential as an electronic material. In this work, we carried out computer simulation studies on electronic structures of g-CN in order to reveal molecular structure of g-CN and its interesting reactivity and electronic properties.

### 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
2012 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 基礎化学・物理化学

キーワード： 理論化学、電子状態、構造化学、光触媒、窒化炭素、反応機構

#### 1. 研究開始当初の背景

グラファイト型窒化炭素(graphitic carbon nitride: g-CN)は主に炭素と窒素からなる高分子である。この物質は19世紀に初めて合成されたが、その構造の詳細は長い間不明であり機能探索も行われて来なかった。現在、g-CNは2,5,8-triamino-tri-s-triazine(慣用名：メレム、図1参照)をモノマーとする網

目状高分子と考えられている。

本研究を開始した当初は、g-CNの反応性や物性といった機能に関する先駆的な発見が相次いでなされている時期であった。特筆すべきは、2005年ごろからg-CNが有機合成のための触媒として作用することがドイツのグループによって見いだされたこと、2009年に日本、ドイツ、中国の研究者による共同

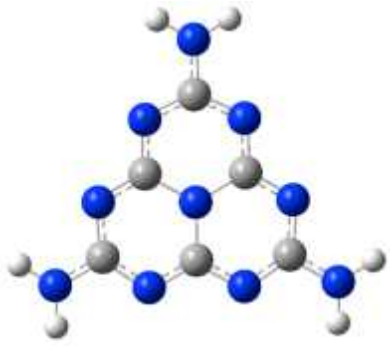


図1. メレム単量体の構造。グレーは炭素原子、青色は窒素原子を示す。

研究により g-CN が光化学的水分解反応の触媒となることを見いだされたことである。金属元素を含まないにも関わらず、g-CN が金属錯体のような触媒作用を示すことは極めて興味深い。一方、物性研究としては、g-CN が半導体的な特徴を有することから、導電性に関する研究が行われていた。例えば、モノマーであるメレムの中にPなどのヘテロ元素を導入することによって大きな光電流が生じることが実験的に見いだされた。この特性を利用して太陽エネルギーを電気エネルギーに変換するデバイスの作成も試みられている。光物性としては、光電流の観測の一方、光照射下で青白色の蛍光を発することも報告されている。従って、g-CN は反応、物性両面で興味深い特徴を有する材料であり、機能性材料として高いポテンシャルを有して

物質の構造と機能はその電子状態に依存するため、電子状態レベルでの情報を得る試みは重要な意味を持つ。本研究の開始当初、いくつかのグループがモノマーに関する電子状態計算やチューブ状ないしはリボン状の g-CN に関する理論計算を行っていた。しかしながら、g-CN の特異な構造や物性を説明する成果はほとんどなく、反応性に関する解析は皆無であった。構造についてですら、平面的な構造をとるとするものと、モノマーの配列がでこぼこになった波打ち型構造をとることを示すものの2種類があった。

以上のことから、本研究では g-CN に関する電子状態計算を行い電子レベルで構造と反応性、および光物性を解析することを立案するに至った。

## 2. 研究の目的

以上の背景から、本研究では g-CN に関する以下の5つのテーマに注目して研究を行った。各テーマとその目的は以下の通りである。

(1) g-CN の構造的特徴と電子状態的特徴の解明： 既報の理論研究では確定していない g-CN の構造的特徴を解明することを目的とした。ここでは構造最適化で得られた構造に基づいて分光データとの比較を行い、その妥

当性を検証することを考えた。

(2) 分子空孔への金属イオンドーピングによる構造制御と電子状態制御に関する検討：

g-CN の物性や反応性を制御するための戦略としては、異種原子や異種分子との複合化、あるいは微粒子の担持などが考えられる。g-CN のネットワーク構造の中には空孔が数多く存在し、それがルイス塩基となりうる N 原子に囲まれていることから、この位置で金属イオンと強く相互作用することが予想される。本研究ではこの可能性を数値的に検証することを目的として、より強い相互作用が期待できる二価金属イオンのドーピングについて検討した。

(3) モノマー骨格への原子ドーピングによる g-CN の電子状態制御に関する検討：

Zhang らはメレムの頂点に位置する C 原子を P 原子で置換する“不純物ドーピング”によって、p 型半導体的な電気伝導を観測するとともに、光電流の発生を報告している。本研究では、メレムおよびそれからなるオリゴマーへの P 原子のドーピングによって電子状態にどのような特徴が現れ、それが電気伝導に関する実験的知見とどのように関係するかを検討する目的で理論的解析を行った。

(4) リンカー部位への原子ドーピングによる g-CN の電子状態制御に関する検討：

g-CN に原子ドーピングを行う際には、前述のようにモノマーの骨格に異種原子を導入する方法に加え、モノマー間の連結部位に行うことも可能と思われる。実際に連結部位に原子ドーピングを行うことで構造と電子状態がどのように変化するかを予測することを目的とした検討も併せて行った。

(5) 水中での光化学的水素発生反応に関するメカニズム解析

水中で g-CN に可視光を照射すると、犠牲試薬の存在下で水素が発生する事が実験的に報告されている。この反応が金属を含まない高分子材料で実現できることは大変興味深い。その反応機構の解明は、近年大きな注目を集めている人工光合成系の開発にも大きく貢献できる可能性がある。この観点から、本研究では、g-CN が光触媒となって水を分解し水素を発生するメカニズムを原子レベルで解明することを目的とする理論計算を行った。

## 3. 研究の方法

g-CN のモデルとして、メレム多量体を検討対象とした。多量体の構造としては三角形型、鎖型、環状、平行四辺形型、六角形型など様々なものが考えられる。様々な試行錯誤の結果、本研究では三角形型のモデルについて検討することとした。

本研究では、現在分子構造と電子状態の解析に最もよく用いられている密度汎関数

(DFT)法を用いた。DFT計算における交換相関汎関数には B3LYP 汎関数を用いた。基底関数には 6-31G(d,p)を用いた。金属原子を考慮する場合は LANL2DZ と呼ばれる有効内殻ポテンシャルとそれに対応する基底関数を用いた。なお、DFT法は6量体までの計算のみに用いた。

計算では、分子構造を最適化し、その構造での基準振動解析を行って、得られた構造がエネルギー極小あるいは遷移状態に相当する構造であることを確認した。実験的に観測されている紫外可視吸収スペクトルとの比較を行うため、電子励起状態に関する計算も行った。この計算には、時間依存密度汎関数法 (TDDFT 法)を用いた。

なお、構造あるいは電子状態の特徴がメレム多量体の大きさによってどのように変化するかを調べる目的で、DFT計算と平行して、半経験的分子軌道法の一つである AM1 による計算も行った。AM1 によって、メレム単量体から 21 量体までを計算した。10 量体よりも大きな多量体については TDDFT による励起状態計算が困難であった。このため、励起エネルギーのオリゴマーサイズ依存性を調べる際には ZINDO 法を用いた。

溶媒の影響を考慮する必要がある場合は、水を溶媒とし、分極連続体モデル (PCM) 法を用いてその効果を考慮した。ただし、構造最適化では溶媒効果は考慮せず、最適化構造における一点計算においてそれを考慮した。

光触媒作用の検討においては、最も低い電子励起状態である励起三重項状態 ( $T_1$ ) および電子励起後に生じ得る二種類の荷電状態 (電荷分離によって生じるカチオン状態とアニオン状態の両方) について検討した。カチオン状態およびアニオン状態におよびはいずれもスピン二重項状態にあるものと仮定した。

以上の計算は全て Gaussian09 プログラムを用いて行った。

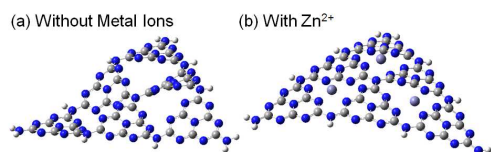


図2 (a) 金属イオンを含まない場合、および (b) 3つの分子空孔に  $Zn^{2+}$  を1つずつ配置した場合のメレム六量体の最適化構造

#### 4. 研究成果

##### (1) g-CN の構造的特徴と電子状態的特徴の解明：

三角形型メレム多量体について構造最適化を行った。結果を図2(a)に示す。得られた構造は平面型構造ではなく、波打ち型

(corrugated)構造となった。平面の初期構造から構造最適化を行ったところ平面型のままで収束解が得られたが、基準振動解析の結果、その構造は鞍点に相当することが分かった。波打ち型構造での基準振動解析を行ったところ、得られた構造がエネルギー極小であることも確認できた。

メレム三量体の静電ポテンシャルを計算したところ (図3)、内部の分子空孔においてポテンシャルが大きく負の値を採っていることが分かる。これは、電子密度がより高いことを意味しているが、逆に考えると空孔内部で静電的な反発が高くなっていると考えられる。すなわち、メレム多量体が波うち型構造をとるのは、分子空孔における静電反発を緩和するためと考えられる。この観点から考えると、既報の理論計算の中で、g-CN が平面的であるとする計算結果は正しくないものと考えられる。

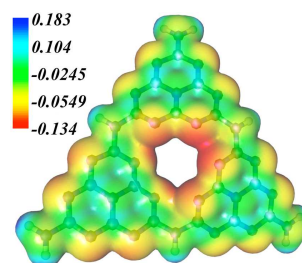


図3. メレム三量体の静電ポテンシャル分布

平面構造において空孔での静電反発が大きいとすると、空孔の数が多いほど波打ち型構造を基準とする平面構造の不安定性が大きくなると予想される。これを調べるために、構造最適化で得られた平面構造と波打ち型構造のエネルギー差  $\Delta E$  を求めた。メレム1つ当たりの  $\Delta E$  である  $\Delta E_m$  と空孔1つ当たりの  $\Delta E$  である  $\Delta E_v$  をプロットした結果を図4に示す。この図から  $\Delta E$  はオリゴマーサイズとともに増加することが明らかとなった。 $\Delta E_v$  については10量体以降で値が収束していることも分かった。

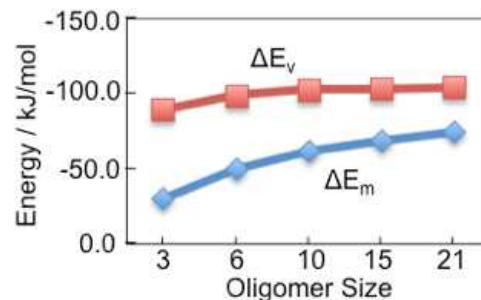


図4.  $\Delta E_m$  と  $\Delta E_v$  のオリゴマーサイズ依存性

電子励起状態について TDDFT 計算を行ったところ、メレムおよび末端のアミノ基を水素で置換した tri-s-triazine については実験をよく再現する結果が得られた。実験的に観測される第一バンドは  $S_0 \rightarrow S_1$  遷移に相当し、母骨格であるヘプタジンの N 原子の  $p_\pi$  軌道からなる分子軌道から  $\pi^*$  軌道への遷移に帰属できる。これは  $n-\pi^*$  遷移に相当すると思われる。この遷移は電気双極子禁制であり、計算された振動子強度の値はほぼ 0 であった。従って、実験による UV/Vis スペクトルの第

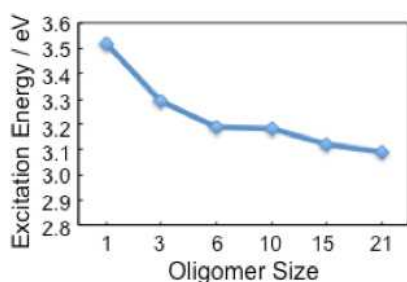


図5.  $S_0-S_1$  遷移エネルギーのオリゴマーサイズ依存性

一バンドは振電相互作用によるものと考えられる。メレム3量体でも実験的に観測された UV/Vis スペクトルを概ね再現することができた。従って、構造最適化で得られた構造は実際の g-CN の構造的特徴をよく反映していると考えられる。

励起  $S_1$  状態への励起エネルギーがオリゴマーサイズによってどのように変化するかを ZINDO 計算により調べた。結果を図5に示す。21量体までではまだ完全な収束傾向は見られないが、この図からバルクでの  $S_0 \rightarrow S_1$  遷移は 3.05eV 近傍に収束するものと思われる。これは 406nm 程度の励起光に相当する。従って、g-CN は可視光に応答する半導体光触媒としての必要条件を満たしていると言える。なお、メレム3量体でも励起エネルギーは 3.3eV 程度に計算されており、励起エネルギーのサイズ依存性は比較的小さいために、このサイズの励起状態計算でも実験スペクトルの特徴を再現できたと考えられる。

得られた安定最適化構造で基準振動解析を行ったところ、完全ではないが実験スペクトルの特徴を有する赤外吸収スペクトルが得られた。このスペクトルをメレム10量体以降ではほぼ変化がなく、振動状態の特徴はこのサイズのオリゴマーを検討することで理解できるものと思われる。10量体以降で結果が収束していることは、このモデル以降で図6の中央に見られるようなメレム（周囲が全てメレムで囲まれているもの）が存在するためであろう。すなわち、辺や頂点に存在する

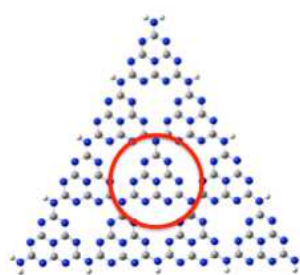


図6. メレム10量体と内側のメレム

メレムに由来する振動バンドは、バルクの振動バンドと若干異なった振動数を与えるものと考えられる。

## (2) 分子空孔への金属イオンドーピングによる構造制御と電子状態制御に関する検討:

メレム三量体の構造最適化を行い静電ポテンシャルの分布を調べたところ（図3）、空孔内部で大きな負の値をとることが分かった。これは空孔で陽イオンと強く相互作用することを示唆する。金属イオンとして  $Zn^{2+}$  を格子間に配置し、構造最適化を行ったところ、図2(b)の構造を得た。この構造は、金属イオンがない場合に安定な波打ち型構造から、曲面型への変化している。このことから、 $Zn^{2+}$  が g-CN と強く相互作用していることが分かる。すなわち、g-CN の構造は金属イオンの導入によって自由自在に構造を制御できるものと予想される。

## (3) モノマー骨格への原子ドーピングによる g-CN の電子状態制御に関する検討:

メレム三量体の一部に P 原子および B 原子をドーピングした際のイオン化エネルギー(IE)および電子親和力(EA)を表1に示す。P をドーピングすると IE は 1.05 eV 減少し、B ドーピングの場合は逆に 0.43 eV 増加した。EA については、P ドーピングの場合無置換体に比べて 1.82 eV も増加し、B ドーピングの場合は 2.46 eV 増加することが分かった。EA の大きな変化から、g-CN 中に P や B をドーピングするとその近傍は電子受容能が高まるものと思われる。これは、P ドーピングによって導電性が増加すること、および多数キャリアが正孔であるとの実験結果を説明する。本計算の結果は、B をドーピングすると P ドーピングと同様に正孔が多数キャリアとなり、より高い導電性が得られることを示唆する。分子軌道の解析の結果、EA が大きくなる原因は g-CN の HOMO-LUMO ギャップの間に不純物由来の安定な準位が生じることにあった。

表1. 計算されたイオン化エネルギー(IE)と電子親和力(EA)

Model	IE(eV)	EA(eV)
Undoped	7.50	1.68
P-doped	6.45	3.50
B-doped	7.93	4.14

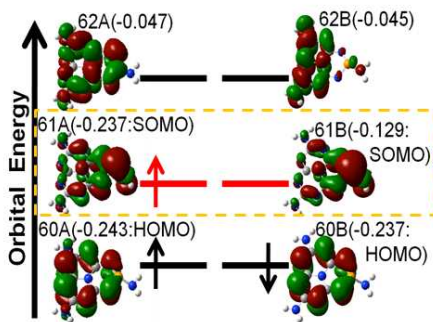


図7. Pをドーブしたメレムの電子配置。61Aと61Bの軌道でPの顕著な寄与が確認できる。

Pをドーブした際のUV/Visスペクトルの変化を図8に示す。ここでは、無置換のメレムモノマー ( $P_0$ )、頂点のC原子をPで置換したメレムモノマー ( $P_1$ )、 $P_1$ と $P_0$ からなるダイマー、 $P_1$ と2つの $P_0$ からなる三角形型のトリマーに関する結果を示した。

$P_0$ について、図8の波長域での大きな吸収バンドは計算されなかった。 $P_1$ およびそれを含むオリゴマーについては、同じ領域に少なくとも2つの強い吸収バンドを示すと予測された。最も長波長側のバンドは、HOMO( $\beta$ -HOMO)に相当するN原子に局在化した非結合性軌道(n軌道)から、P原子の $p_\pi$ 軌道の寄与が大きいSOMO( $\beta$ -LUMO)への遷移に帰属された。ダイマー、トリマーでも、対応する吸収バンドは同じタイプの励起によるものであった。第一バンドがかなり長波長側に現れことから、P原子をドーブするとバンドギャップが小さくなって導電性が高まるとして実験結果を説明できる。また、対応する遷移が電気双極子遷移であることから、光電流の発生も定性的に説明できる。

$\beta$ -LUMOの軌道エネルギーを調べたところ、 $P_1$ が電子アクセプターとして働く可能性が示された。実際に断熱電子親和力(EA)を計算すると、 $P_0$ では $-0.24\text{eV}$ であるのに対し、 $P_1$ では $2.53\text{eV}$ となった。従って、P原子をドーブするとその部分がアクセプター性を持ち、その結果g-CNの荷電担体が正孔にな

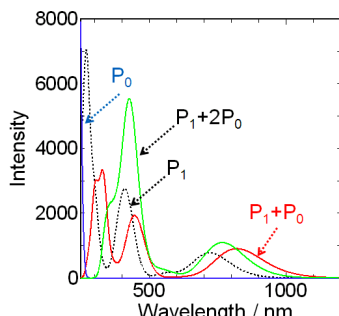


図8. メレム( $P_0$ )、Pをドーブしたメレム( $P_1$ )、およびそれらからなるオリゴマーの理論UV/Visスペクトル

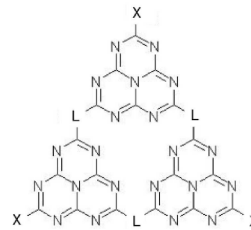


図9. リンカー部位に原子ドーピングしたモデル分子：(a)  $X = \text{NH}_2$ ,  $L = \text{NH}$ , (b)  $X = \text{PH}_2$ ,  $L = \text{PH}$ , (c)  $X = \text{BH}_2$ ,  $L = \text{BH}$

ると考えられる。

#### (4) リンカー部位への原子ドーピングによるg-CNの電子状態制御に関する検討：

g-CNのモデルとして、メレム3量体に関する検討を行った。図9のXの位置に官能基として $\text{BH}_2$ 、 $\text{PH}_2$ 、F、Cl、Br、 $\text{C}_2\text{H}$ 、 $\text{NO}_2$ 等を置換した分子について検討した。ここでは図9の分子(a)-(c)の結果について述べる。

無置換の3量体では $S_1$ 状態への励起エネルギーは $3.10\text{eV}$ と計算された。これに対して、Pをドーブした分子(b)では励起エネルギーは $2.84\text{eV}$ に減少し、Bをドーブした分子(c)では $2.39\text{eV}$ と大きく減少することがわかった。官能基をX部位のみに置換した3量体で比較すると、無置換の場合は $3.10\text{eV}$ 、P或はBをドーブした場合はそれぞれ $2.88\text{eV}$ 、 $2.89\text{eV}$ であった。従って、リンカー部位の官能基を変えることによって、励起エネルギーが大きく変化するものと思われる。特にBの場合に大きな変化が見られると予想される。

官能基変換による振動子強度の変化に注目すると、分子(a)では $4.0 \times 10^{-4}$ ときわめて小さな値であった。これは、メレム単量体において $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移が禁制であることを反映している。分子(b)、(c)でも同様に振動子強度は小さかった。ただし、分子(c)では $0.0018$ と値が若干大きくなっていった。最適化構造の特徴から、これは3つのヘプタジン環の相対的な位置が変化し、歪みがより大きくなったためと考えられる。すなわち、リンカー部位への適切な原子ドーピングによって近接するメレムの相対配向を適切に調整できれば、可視領域での光吸収を高めることができるものと予想される。

#### (5) 水中での光化学的水素発生反応に関するメカニズム解析

様々な計算の結果、図10の反応機構が予測された。その詳細を以下に示す。この反応機構に含まれる素過程は全部で8種類である。(a)→(b)の過程は水が分子状態でg-CNの空孔に吸着される反応である。この過程の反応エネルギーは全ての状態で $-30.0 \sim -38.0 \text{ kJ/mol}$ であった。(b)→(c)への過程では水分子の1つのO-H結合が切断される。この過程の活性化エネルギー( $\Delta E^\ddagger$ )を計算したところ、中性状態( $T_1$ )、一電子酸化状態( $D_0$ )でそれぞれ

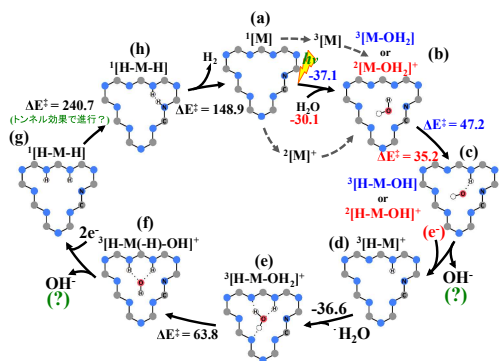


図 10. 予想される光化学的水分解反応の反応経路。 $\Delta E^\ddagger$ は活性化エネルギーを示し、それ以外の数値は反応エネルギーを示す(kJ/mol 単位)

れ 47.2 kJ/mol、35.2 kJ/mol と計算された。その他の状態では活性障壁が 100 kJ/mol 以上であった。従ってこの過程は  $T_1$  もしくは  $D_0$  で進行すると考えられる。本反応では  $O_2$  の発生が生じないため、OH 基は反応に関与しない。このため次の過程(c)→(d)では OH<sup>-</sup>が転位すると思われる。続く(d)→(e)への過程としては、H<sup>+</sup>が結合する空孔に2つ目の水が分子状吸着するもの考えた。これは-35.0 ~ -36.6 kJ/mol の発熱過程であり、熱力学的に有利に反応が進行する。(e)→(f)への過程は2つ目に吸着した水分子の O-H 結合が切断される反応である。この過程が  $T_1$  状態で進む時、活性障壁は 63.8 kJ/mol と計算された。他の状態におけるこの過程の活性障壁は極めて高かった。従って  $T_1$  状態で反応が進行すると考えられる。最終的に2つの H 原子から H<sub>2</sub>を生じるためには、それらが隣接して存在する必要がある。このモデルとして、(f)から OH<sup>-</sup>が転位し、還元過程を経た(g)の構造を考え、H<sub>2</sub>脱離の活性障壁を求めたところ 209.6 kJ/mol であった。この値は極めて大きいため、別の機構で進行すると思われる。一例として2つの H 原子が空孔の隅で近接する場合を考え、H<sub>2</sub>脱離の活性障壁を求めたところ 148.9 kJ/mol であり、脱離反応は(h)から進行すると思われる。(g)から(h)へ至るには H<sup>+</sup>の転位が必要である。この過程の活性障壁は 240.7 kJ/mol であり、H<sub>2</sub>分子生成にはトンネル効果による転位が必要と思われる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 11 件)

- (1) 杉本 学, “グラファイト型窒化炭素の電子状態と光化学的水分解反応に関する計算化学研究”, 東北大学卓越大学院研究会, 2013. 02. 06, 東北大学(仙台)
- (2) 杉本 学, 藤永健太郎, “グラファイト型窒化炭素による光化学的水分解反応の反

応機構に関する電子状態シミュレーション解析”, 人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換: 実用化に向けての異分野融合第1回公開シンポジウム, 2012. 12. 17, 東京工業大学(東京)

(3) Manabu Sugimoto and Kentarou Fujinaga, “Density Functional Study on Photochemical Water Splitting by Graphitic Carbon Nitride”, Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC-2012), 2012. 09. 06, University of Pavia (Pavia, Italy)

(4) 藤永健太郎, 杉本 学, “グラファイト型窒化炭素の細孔特性と金属イオンによる電子状態制御に関する計算シミュレーション研究”, 2011. 09. 19, 岡山理科大学(岡山市)

(5) 杉本 学, “原子ドーピングによるグラファイト型窒化炭素の反応・物性デザインに関する理論的研究”, 2011 年光化学討論会, 宮崎観光ホテル, 2011. 09. 06, (宮崎)

(6) Manabu Sugimoto, “Geometric Structures, Electronic Structures, and Photoresponses of Graphitic Carbon Nitride. A Theoretical Study Using Oligomer Models”, 6-th Asian Photochemistry Conference 2010, 2010. 11. 15, Victoria University (Wellington, New Zealand)

(7) 杉本 学, “不純物をドーピングしたグラファイト型窒化炭素の電子状態と物性に関する理論的研究”, 2010 年日本化学会西日本大会, 2010. 11. 07, 熊本大学(熊本)

(8) 杉本 学, 藤永健太郎, “メレムオリゴマーの光吸収と反応性に関する理論的研究” 2010 年光化学討論会, 2010. 09. 10, 千葉大学(千葉)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~kucc

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者 杉本 学 (SUGIMOTO MANABU)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号: 80284735

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし