

令和 4 年 5 月 24 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H02013

研究課題名(和文) 分子内モディフィケーション高分子材料に立脚した太陽光広域利用型光触媒の高性能化

研究課題名(英文) Enhanced photocatalytic activity of wide solar spectra usage type photocatalyst based on intramolecular modified polymer material

研究代表者

勝又 英之 (KATSUMATA, Hideyuki)

三重大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10335143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,670,000円

研究成果の概要(和文)：リンをドーブした芳香族環構造を有するg-C₃N₄は、簡便な焼成法で合成することに成功した。実験結果は、組み込まれたドーパントが可視光吸収と電荷キャリアの分離を促進することを示した。最適なドーブ量の芳香環とリンを含むリンと芳香環をドーブしたg-C₃N₄は、550 μmol/h/gの水素生成速度を示した。これは、元のg-C₃N₄ (120 μmol/h/g) よりも著しく高い水素生成速度である。本研究は、リンと芳香環をドーブしたg-C₃N₄が、効果的な太陽エネルギー変換を備えた潜在的な光触媒であることを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、グラファイト状窒化炭素に対し、芳香族やリンをドーブすることにより光触媒的水素生成速度を向上させることに成功した。このことは、接合界面でのみ効率向上が見込めるヘテロ接合の構築に対し、グラファイト状窒化炭素のトリアジン環平面内に、直接異種構造を導入することにより、電子-正孔分離を改善する効果的な方法であることを証明している。このように、ヘテロ接合形成では成し得なかった新規光触媒の設計指針を方向付けることに成功した。これらのことは当該分野において、波及効果が大きく、ひいては水素化社会構築の重要な技術の一つであるという社会的意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：Phosphorus doped g-C₃N₄ with aromatic ring structure was successfully synthesized by a simple calcination method. Experimental results showed that the incorporated dopants promote the visible light absorption and the separation of charge carriers. Phosphorus and aromatic ring doped g-C₃N₄ with optimal loading amounts of aromatic and phosphorus showed the highest hydrogen production rate of 550 μmol/h/g, which is remarkably higher than that of pristine g-C₃N₄ (120 μmol/h/g). This work demonstrates that phosphorus and aromatic ring doped g-C₃N₄ are potential photocatalysts with effective solar energy conversion.

研究分野：環境化学

キーワード：グラファイト状窒化炭素 分子内修飾 非金属ドーブ 可視光 水分解

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素および窒素等のユビキタス元素からなる有機光触媒は、環境および資源に配慮した材料として注目されている。グラファイト状窒化炭素は、水の光分解によって水素を生成できるポリマーであり、耐光性に優れた可視光応答性光触媒である。例えばモノマーとして、メラミンやシアナミド等を用い、逐次重合することによって簡単に合成することができる。酸化タングステンなどに比べて安価であり、供給が安定している点もメリットである。しかし、逐次重合から得られるバルクグラファイト状窒化炭素は、低比表面積、電荷キャリアの低移動性および速い再結合等の理由により、水分解からの水素生成の用途での実用にはほど遠かった。そこで、グラファイト状窒化炭素の光触媒性能を向上させるため、各種手法が広く検討されてきている。

また、太陽電池等の太陽光変換効率が10~20%程度であるため、太陽光下における光触媒による水素生成においても同様の変換効率が求められている。したがって、より長波長に吸収端をもつ材料を開発することが、効率向上には必要である。例えば、600 nmに吸収端をもち、それ以下の波長の光を水素にすべて変換すると16.2%の太陽光変換効率が見込め、すなわち量子収率が30%あれば太陽光変換効率は約5%となり、本光触媒は安価に製造できることを考えれば実用化を十分見込める。しかし、水分解用の光触媒としてのグラファイト状窒化炭素の性能は徐々に向上してきたものの、今もなお上記の条件を満たすグラファイト状窒化炭素の製造は報告されていない。

2. 研究の目的

光触媒の高活性化の方法の一つに、異種の光触媒と組み合わせヘテロ接合を形成し、光励起電子-正孔対の分離の促進が挙げられる。しかし、ヘテロ接合の構築がその界面でのみ作用するため、グラファイト状窒化炭素のトリアジン環平面内に、直接異種構造を導入することは、電子-正孔分離を改善する効果的な方法であると考えられる。そこで本研究では、トリアジン環の一部をベンゼン環で置換されたグラファイト状窒化炭素光触媒の開発を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 窒化炭素光触媒の合成法

尿素10gをるつぼに入れ、蓋をし、電気炉で550℃, 3h, 10℃/minで焼成した後、めのう乳鉢で碎き混合物を得た。この混合物をるつぼに入れ、蓋をせずに電気炉で550℃, 2h, 10℃/minで焼成することにより純粋な窒化炭素(CN)を得た。芳香族、リンドープ窒化炭素(AS/P-CN)は、出発物質の尿素に対し、1,3,5-ヒドロキシベンゼン(HB)を5mg、Cl₆N₃P₃(HCCP)を0.05g加え、純粋な尿素原料窒化炭素と同様な条件で焼成することにより得た。

(2) 光触媒活性評価

本実験では可視光条件下での光触媒活性を評価するため、光源に、疑似太陽光を模したキセノンランプを使用し、>420 nm カットオフフィルタ - を通した光を反応系に照射した。反応系は水35.2 mL、トリエタノールアミン4.0 mL (10 vol%), ヘキサクロロ白金酸(1000 ppm) 0.8 mL、光触媒40 mgで構成し、光触媒反応を123 mL パイレックス反応容器中で行った。反応系に含まれる溶存酸素を除去するため、水素生成実験前に、反応系に対し30分間の窒素パージを施した。サンプルは光照射後3時間と6時間に250 μL採取し、この組成を熱伝導検知器付きのガスクロマトグラフィーを利用し調査した。

(3) 光触媒のキャラクタリゼーション

本研究で合成した光触媒のキャラクタリゼーションは、以下の分析機器を用いて行った。X線回折装置(XRD), 紫外可視分光光度計(DRS), X線光電子分光分析装置(XPS), 分光蛍光光度計(PL), 蛍光寿命測定装置(TRPL), フーリエ変換型赤外線分光装置(FTIR)

4. 研究成果

(1) 光触媒のキャラクタリゼーション

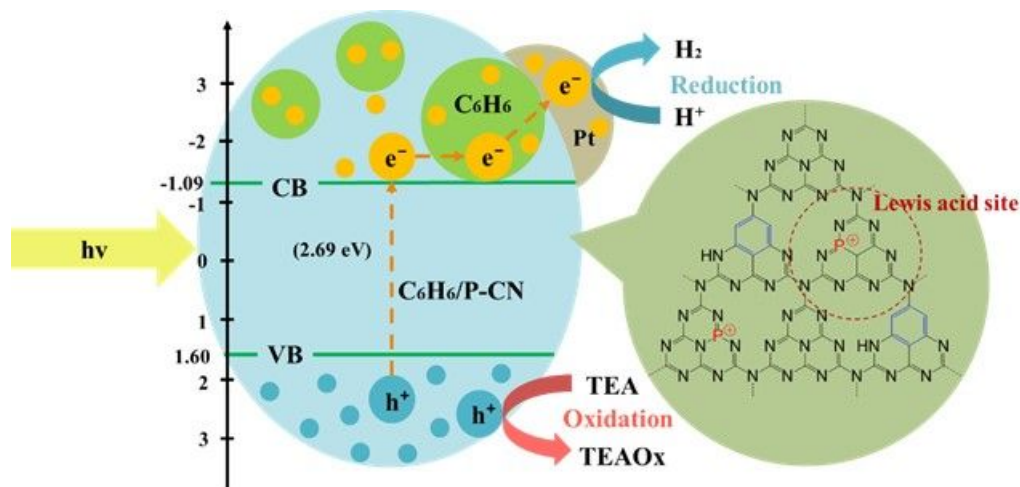
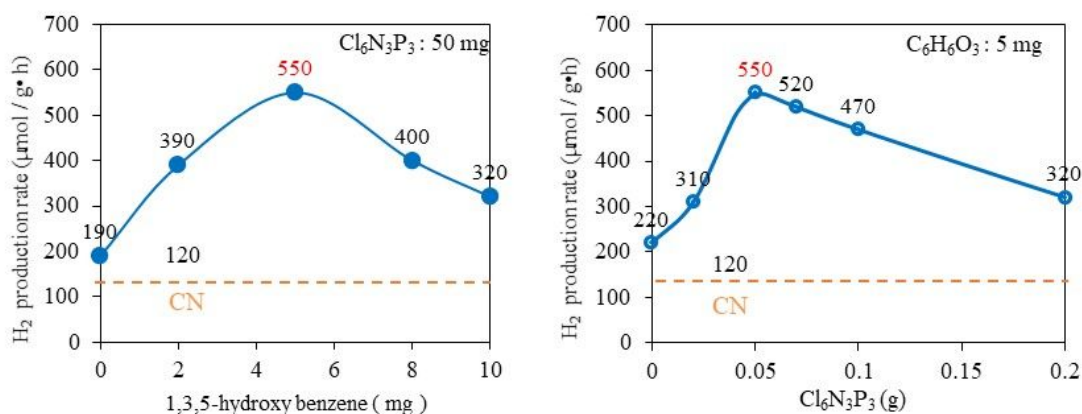
XRD測定を行ったところ、芳香族やリンのドーブは、窒化炭素のXRDパターンに大きな変化はなかった(ピークシフトを示さなかった)ことから、ドーブにより初期骨格を壊さないといえる。しかし、ピークがブロードし、強度が減少していることから、CNの規則的な繰り返し構造に芳香族やリンが組み込まれたことにより重合度が減少し、結晶度が減少したと判断できた。P2pXPSナロースペクトルにおいて、AS/P-CNのサンプルで134 eV付近にピークを観測した。このことは、サンプル骨格中にP-N結合が存在していることを表している。C1sXPSナロースペクトルピ

ークより AS/P-CN 触媒は CN と比較して C-C 結合に由来するピーク比(C1/C2)が相対的に高くなっていることが認められた。したがって、窒化炭素の構造においてトリアジン環が減少し、芳香族が組み込まれたことが確認できた。FTIR スペクトルを比較したところ、2つの触媒に大きな変化がなかったことから、窒化炭素の構造は、芳香族やリン担持後でほとんど維持されていることが分かった。また AS/P-CN 触媒の FTIR スペクトルには 970 cm^{-1} にピークが確認でき、これは P-N に起因し、窒化炭素構造中の C が P に置換されたと考えられる。DRS スペクトルから、AS/P-CN の吸収端は、純粋な CN と比較してわずかなレッドシフトを示した。これは、構造の修飾が CN の光吸収波長範囲を拡張させたことを示唆する。CN と AS/P-CN のバンドギャップ (E_g) は、それぞれ 2.80 eV と 2.69 eV と計算された。AS/P-CN の価電子帯位置を決定するために、VB-XPS 測定を行い、 1.60 eV であることを明らかにした。 E_g 値を考慮すると、伝導帯位置は -1.09 eV であると推定された。PL スペクトルを測定した結果、AS/P-CN の PL ピークは CN よりも長波長側にシフトしており、DRS の結果と一致していた。さらに、AS/P-CN の PL 強度は、CN と比較し減少した。このことは、電荷再結合率が低いことを示している。TRPL の結果から、AS/P-CNN の平均 PL 寿命は CN の寿命よりも長く、より多くの電荷キャリアが光触媒 H_2 生成反応に関与できることが示唆された。

(2) 光触媒による水素生成

HB と HCCP の仕込み量を変えて光触媒水素生成を行った結果、HB と HCCP の最適な仕込み量は、それぞれ 5 mg と 50 mg であった (下図 (上))。AS/P-CN の光触媒水素生成速度は $550\text{ }\mu\text{mol/h/g}$ であり、CN ($120\text{ }\mu\text{mol/h/g}$) の約 4.5 倍であった。さらに、AS/P-CN 光触媒は可視光照射下で良好な安定性を示した。AS/P-CN 光触媒の形態、構造、および組成における光触媒 H_2 生成後も、有意な変化は観察されなかった。CN および AS/P-CN の H_2 生成の見かけの量子収率 (AQY) を見積もった。420 nm における CN および AS/P-CN の AQY は、それぞれ 1.66% と 2.50% であった。また CN の 500 nm での AQY は 0% であったが、AS/P-CN の AQY は 0.33% であり、有効波長を拡大できたことを示している。アクションスペクトルは、DRS とよく一致していた。

CN と比較して AS/P-CN が高活性な光触媒作用を示す要因として、次のことが考えられた。芳香族環構造は、光触媒の表面への効果的な電子移動を促進し、電子正孔対の再結合を効率的に抑制できるようにする。さらに、 P^+ 中心はルイス酸サイトとして機能し、プロトンに対する引力を大幅に高めることができる。したがって、可視光照射下において、より多くの光生成電子がプロトンの還元反応に関与できるため、AS/P-CN は効率的に水素を生成できる (下図 (下))。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著 7件 / うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Katsumata Hideyuki, Tateishi Ikki, Furukawa Mai, Kaneco Satoshi	4. 巻 299
2. 論文標題 Highly photocatalytic hydrogen generation over P-doped g-C3N4 with aromatic ring structure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 130068 ~ 130068
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2021.130068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kuwahara Shuhei, Tateishi Ikki, Furukawa Mai, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Ultra-thin graphene/g-C3N4 nanosheets with in-plane heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution performance	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Technology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/10667857.2021.2016310	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tateishi Ikki, Furukawa Mai, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 5
2. 論文標題 Development of Heavy Metal-Free Photocatalytic RhB Decomposition System Using a Biodegradable Plastic Substrate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemEngineering	6. 最初と最後の頁 11 ~ 11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/chemengineering5010011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ashraful Islam Molla Md., Katsumata Hideyuki, Furukawa Mai, Tateishi Ikki, Kaneco Satoshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis of an iso-type graphitic carbon nitride heterojunction derived from oxamide and urea in molten salt for high-performance visible-light driven photocatalysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2NJ00741J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Katsumata Hideyuki、Islam Molla Md Ashrafu、Islam Jahida Binte、Tateishi Ikki、Furukawa Mai、Kaneco Satoshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Dual Z-scheme heterojunction g-C3N4/Ag3PO4/AgBr photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2022.04.176	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Katsumata Hideyuki、Sakakibara Koya、Tateishi Ikki、Furukawa Mai、Kaneco Satoshi	4. 巻 352
2. 論文標題 Structurally modified graphitic carbon nitride with highly photocatalytic activity in the presence of visible light	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 47 ~ 53
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2019.12.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kusutaki Tomoharu、Katsumata Hideyuki、Tateishi Ikki、Furukawa Mai、Kaneco Satoshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Tetrahedral UMOFNs/Ag3PO4 Core-Shell Photocatalysts for Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 15975 ~ 15984
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b02042	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kusutaki Tomoharu、Katsumata Hideyuki、Tateishi Ikki、Furukawa Mai、Kaneco Satoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Ternary dual Z-scheme graphitic carbon nitride/ultrathin metal-organic framework nanosheet/Ag3PO4 photocatalysts for boosted photocatalytic performance under visible light	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 39843 ~ 39853
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra08292a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Katsumata Hideyuki、Higashi Fumiya、Kobayashi Yuya、Tateishi Ikki、Furukawa Mai、Kaneco Satoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Dual-defect-modified graphitic carbon nitride with boosted photocatalytic activity under visible light	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 14873
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-49949-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計30件(うち招待講演 0件/うち国際学会 15件)

1. 発表者名 Sakakibara Koya, Hideyuki Katsumata, Ikki Tateishi, Mai Furukawa and Satoshi Kaneco
2. 発表標題 Synthesis of g-C ₃ N ₄ Derived from Oxamide and Urea in Molten Salt and Its Visible Light Photocatalytic Activity
3. 学会等名 Prime 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuya Kobayashi, Hideyuki Katsumata, Ikki Tateishi, Mai Furukawa and Satoshi Kaneco
2. 発表標題 Enhanced Photocatalytic H ₂ Evolution over P-Doped g-C ₃ N ₄ with Aromatic Rings Composites
3. 学会等名 Prime 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林 祐也・勝又 英之・立石 一希・古川 真衣・金子 聡
2. 発表標題 酸処理したベンゼン環修飾グラファイト状窒化炭素による可視光水素生成
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 榑原 光哉・勝又 英之・立石 一希・古川 真衣・金子 聡
2. 発表標題 溶塩中で合成したg-C3N4の光触媒活性の促進
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 桑原 周平・立石 一希・勝又 英之・古川 真衣・金子 聡
2. 発表標題 炭素修飾窒化炭素ナノシートの合成とその可視光水素生成活性
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tomoharu Kusutaki, Hideyuki Katsumata, Mai Furukawa, Ikki Tateishi and Satoshi Kaneco
2. 発表標題 Efficient Photocatalytic Activity of UMOFNs/ Ag / Tetrahedral Ag3PO4 Core-Shell Photocatalysts under Visible Light Irradiation
3. 学会等名 The 17 th Korea-Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Kobayashi, H. Katsumata, I. Tateishi, M. Furukawa, and S. Kaneco
2. 発表標題 Highly photocatalytic hydrogen generation over P-doped g-C3N4 with aromatic structure
3. 学会等名 The 17 th Korea-Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideyuki Katsumata, Fumiya Higashi, Mai Furukawa, Ikki Tateishi, Satoshi Kaneco
2. 発表標題 Highly Efficient Photocatalytic Activity of g-C3N4 with Dual Modification under Visible Light
3. 学会等名 The 17 th Korea-Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 楠滝智晴・勝又英之・古川真衣・立石一希・金子聡
2. 発表標題 g-C3N4/UMOFNs/Ag3PO4光触媒の可視光下における光触媒活性
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林 祐也・古川 真衣・立石 一希・勝又 英之・金子 聡
2. 発表標題 ベンゼン環を導入したリンドープグラファイト状窒化炭素による可視光水素生成
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 榊原光哉・勝又英之・立石一希・古川真衣・金子聡
2. 発表標題 尿素とオキサミドを出発物質として合成したグラファイト状窒化炭素の光触媒活性
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辻本 駿弥・勝又 英之・立石 一希・古川 真衣・金子 聡
2. 発表標題 可視光照射下におけるg-C3N4/AgBr/Ag3PO4三元系光触媒活性の評価
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東 史哉・勝又 英之・立石 一希・古川 真衣・金子 聡
2. 発表標題 酸素ドーブと窒素欠損を伴ったg-C3N4の一段階合成とその光触媒活性
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 東 史哉・勝又 英之・立石 一希・古川 真衣・金子 聡
2. 発表標題 窒素欠損と酸素ドーブを伴うグラファイト状窒素炭素の一段階合成とその光触媒活性
3. 学会等名 第49回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 辻本 駿弥・勝又 英之・立石 一希・古川 真衣・金子 聡
2. 発表標題 g-C3N4/Ag3PO4/AgBr 三元系光触媒の可視光活性評価
3. 学会等名 第49回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 楠滝 智晴・勝又 英之・立石 一希・古川 真衣・金子 聡
2. 発表標題 金属有機構造体 (MOF) と形態修飾された Ag ₃ PO ₄ のコアシェル型光触媒の可視光活性
3. 学会等名 第49回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Kusutaki, H. Katsumata, I. Tateishi, M. Furukawa, S. Kaneco
2. 発表標題 Enhanced Photocatalytic Activity of Ultrathin Metal-Organic Framework Nanosheets (UMOFs)/Tetrahedral Ag ₃ PO ₄ Core-Shell Photocatalyst under Visible Light Irradiation
3. 学会等名 14th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Tsujimoto, H. Katsumata, I. Tateishi, M. Furukawa, S. Kaneco
2. 発表標題 Efficient photocatalytic activity of g-C ₃ N ₄ /Ag ₃ PO ₄ /AgBr ternary photocatalysts
3. 学会等名 Catalysis & Fine Chemicals 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 F. Higashi, H. Katsumata, I. Tateishi, M. Furukawa, S. Kaneco
2. 発表標題 One step synthesis of oxygen doping and nitrogen deficient g-C ₃ N ₄ and its photocatalytic activity
3. 学会等名 Catalysis & Fine Chemicals 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Kusutaki, H. Katsumata, I. Tateishi, M. Furukawa, S. Kaneco
2. 発表標題 Visible light Photocatalytic Activity of Ultrathin metal-organic framework nanosheets (UMOFNs) / Tetrahedral Ag ₃ PO ₄ Hybrid Photocatalyst
3. 学会等名 Catalysis & Fine Chemicals 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 F. Higashi, H. Katsumata, I. Tateishi, M. Furukawa, S. Kaneco
2. 発表標題 One Step Synthesis of Oxygen Doping and Nitrogen Deficient g-C ₃ N ₄ and Its Photocatalytic Activity
3. 学会等名 International Conference on Material and Chemical Engineering 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Katsumata, T. Mitsuyama, I. Tateishi, M. Furukawa, S. Kaneco
2. 発表標題 Dual Modified Graphitic Carbon Nitride with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light
3. 学会等名 International Conference on Material and Chemical Engineering 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------