

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05072

研究課題名（和文）グラファイト状窒化炭素と電子共役系有機分子触媒による可視光水素発生光触媒の開発

研究課題名（英文）Development of Visible Light Responsive Photocatalyst combined with Graphitic Carbon Nitride and pi-Electron Conjugated Organocatalysts for Hydrogen Evolution

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・エネルギー・環境領域・総括研究主幹

研究者番号：30357165

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：有機分子とg-C₃N₄の共役系が作用して水素発生の活性点となるメカニズムが存在すると仮定し、そのメカニズムの解明と高い活性の有機分子の探索を目指した。疎水基と親水基の両方を有する溶解度の低い分子を担持すると水素発生活性を示したが、再現性が低い問題があった。比較的活性の高いg-C₃N₄にフッ素原子のコンタミネーションが見られたため、フッ素樹脂をg-C₃N₄に添加したところ活性の向上が見られた。その後、フッ素樹脂や有機分子添加量をコントロールしたが、定量的な解析はできなかった。最終的に、時折観測された高い活性はフッ素樹脂がめのう乳鉢から拾った金属（特に白金）によるものと結論づけられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラファイト状窒化炭素は普遍的に存在する炭素、窒素、水素原子だけで構成されている。このメリットを活かすために、貴金属触媒を用いず、有機分子触媒を用いて水素を発生する技術に挑戦したが、有機分子にはそのメリットを活かせるだけの触媒効果がないことが確認できた。また、注意深く実験器具を洗浄してもフッ素樹脂や貴金属が窒化炭素を汚染することが確認され、これが大きく水素発生速度に影響を与えてしまうことが確認できた。白金に匹敵する効果を持つ触媒を用いる場合には問題にならないが、新規で活性の明らかでない触媒を適用する場合には、貴金属を使用する実験と器具を共有しない必要がある。

研究成果の概要（英文）：Assuming the existence of a mechanism that the π -conjugated system between organic molecules and g-C₃N₄ acts as an active site for hydrogen evolution, we aimed to elucidate the mechanism and search for highly active organic molecules. When a molecule with low solubility having both hydrophobic and hydrophilic groups was loaded, it showed hydrogen evolution activity, but the reproducibility was poor. Since fluorine atom contamination was observed in the relatively active g-C₃N₄, fluoropolymer was added to g-C₃N₄, and the activity was improved. Subsequently, the amounts of fluoropolymer and organic molecule added were controlled, but quantitative analysis was not possible. Finally, it was concluded that the high activity observed was due to metals (especially platinum) picked up by the fluoropolymer from the agate mortar.

研究分野：光触媒

キーワード：光触媒 水素発生 窒化炭素 有機分子触媒 フッ素樹脂

1. 研究開始当初の背景

メラミンやシアナミドの熱重合により合成されるグラファイト状窒化炭素($g-C_3N_4$)が可視光照射下で水を分解すること [Wang ら, *Nature Mater.* 8 (2009) 76] が報告されてから、 $g-C_3N_4$ の光・熱触媒、光電変換材料、燃料電池、蛍光材料等への応用研究が活発化している。 $g-C_3N_4$ の特長として、(i) C、N、H で構成され、資源制約が随伴しない、(ii) 有機物としては熱 ($\sim 500^\circ\text{C}$)、光、化学的に安定である、(iii) 可視光に応答する、(iv) グラファイト状の構造から、活性炭のような大比表面積の材料に化ける可能性がある、などが挙げられる。提案者らは、 $g-C_3N_4$ の水熱処理により比表面積を増大させて高活性化し、空気中の NO_x およびアルデヒド類の可視光酸化分解に成功し [Sano ら, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 6489、科研費 23760679]、また、銀の高分散担持により含硫黄悪臭物質の吸着と酸化分解の促進に成功した (Sano ら, *Appl. Cat. B: Environ.* 198 (2016) 133、科研費 25420746)。しかし、水分解反応には Pt や Ru 等の貴金属担持が必要であった。金属フリーの水素発生触媒としては、 $g-C_3N_4$ とグラフェンの複合体が貴金属担持なしで水素を発生することが報告されている [Xiang ら, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 7355]。また、同様の光触媒で CO_2 をメタンに還元する反応も報告されている [Ong ら, *Nano Energy* 13 (2015) 757]。しかし、実験に用いられたグラフェンには多量の官能基や欠陥が残存し、水分解や CO_2 還元が触媒的に進行しているかの確認が困難である。また、グラフェンの作用機構も明らかでないし、グラフェン触媒の改良も難しい。

上記の疑問・課題を解決するには、貴金属を含まず、グラフェンよりも量や構造が明白な、新たな触媒を用いる必要がある。提案者らは、水素発生電極触媒としての報告のある Mn_{12}DH クラスタ (Maayan ら, *Nature Cat.* 1 (2018) 48) やその類似クラスタを $g-C_3N_4$ と組み合わせることを考え、予備実験を行った (図 2)。 Mn_{12}Bz 触媒 (Bz=安息香酸) を $g-C_3N_4$ に担持し、水に懸濁して光を照射すると、僅かではあったが水素が発生した。しかし、コントロール実験としてクラスタの配位子である安息香酸だけを添加した場合の方が、多量の水素を発生した。Mn やクラスタ構造は必要なかった。水素発生量は安息香酸添加量の 10 倍に達し、光触媒反応の触媒として作用していることを示唆した。 $g-C_3N_4$ 表面に安息香酸分子が吸着し、それぞれの π 電子共役系が相互作用して、犠牲剤からプロトンへの電子伝達を促進した可能性や、安息香酸の担持がプロトン還元活性点を形成した可能性が考えられるが、機構は明らかでない。

安息香酸に類似した化合物を数種類添加したところ、酢酸の添加では水素が発生しないことや π 電子共役系を含む分子の添加で水素を発生することが多いことが分かってきた。しかし、 π 電子共役系を含んでも水素を発生しない分子もあり、有機分子の構造と水素発生活性の関連は新たな研究課題となった。

2. 研究の目的

本研究では、安息香酸を担持した $g-C_3N_4$ による光触媒水素発生反応をきっかけとして、さらに高活性な有機分子触媒担持 $g-C_3N_4$ を探索し、その作用機構を解明することを目的とする。分子構造と水素発生速度や電子構造との関係を解析すれば、有機分子触媒の作用機構を理解でき、新たな金属フリー水素発生光触媒の設計につながるかと期待される。さらに、有機分子触媒で酸化反応も可能であるなら、水の完全分解の可能な光触媒を $g-C_3N_4$ (またはより高活性な有機ポリマー) 上に構築できる可能性がある。また、光で駆動する新たな有機合成法への応用も期待できる。

比較的安定な有機ポリマーである $g-C_3N_4$ と、比較的単純な有機分子触媒を組み合わせ、金属フリーの新規光触媒を合成する試みに独自性がある。これまでの水素発生に用いられた光触媒には金属酸化物が多く、有機光触媒は少ない。P 型および N 型有機半導体を組み合わせた光触媒が研究されているが、分子の光吸収を用いるため吸光量の増大が困難であるとともに、分子自身が

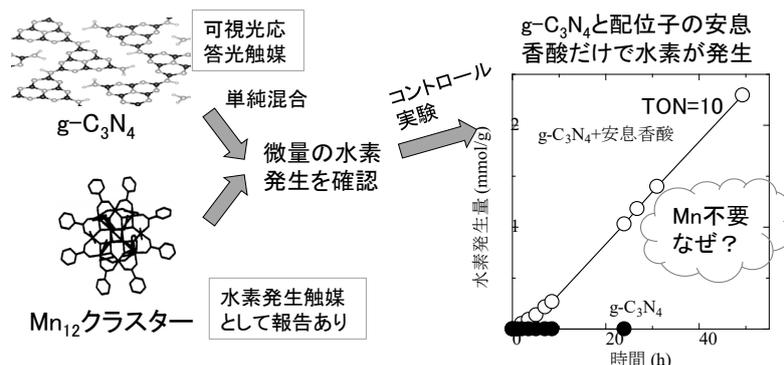


図 1 着想に至った経緯 (予備実験)

壊れやすいという問題があった。本課題で検討する光触媒では、紫外光及び可視光の一部を吸収する安定な $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を用いることで安定性と吸光量を確保し、さらに機構は不明であるが水素発生触媒として作用する単純な有機分子（当初は安息香酸）を用いる点に独自性がある。有機分子には多様性があり、多様な触媒反応を駆動できる発展性も期待できる。代表的な光触媒である酸化チタンと比べて $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の酸化力は弱い、有機分子を壊さない利点があり、それも利用する。

3. 研究の方法

(1) 研究開始時の計画

【研究方法の概要】

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上に担持して水素発生触媒として効率的に作用する有機分子触媒の分子構造を明らかにし、水素発生機構を解明する。そのために、各種の特徴的な構造を有する有機分子を担持し、また、担持方法と担持量を検討し、水素発生速度との関連を解析する。有機分子触媒を担持した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の結晶構造（ポリマー構造）と電子構造の解析を行い、有機分子触媒の電子伝達機構や水素発生機構を解明する。

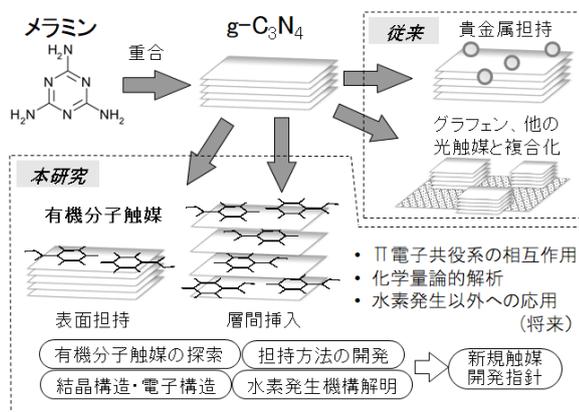


図2 本研究の目的と方法

【2019年度計画・方法】

○水素発生速度の大きな有機分子触媒の探索と担持方法の開発

π 電子共役系の有無・長さ、置換基の電子吸引力、立体障害、ヘテロ原子の置換、水への溶解度などを考慮して担持する有機分子を選定し（表 1）、分子構造と水素発生速度との相関を解析する。また、担持方法においてもメカニカルな方法、化学的な方法、水系・非水系溶媒の適用、表面担持と層間挿入などを検討し、担持方法および担持量と水素発生速度との相関を解析する。水素発生速度の解析は、バッチ式の反応容器で犠牲剤存在下、可視光照射（波長 400nm 以上）で行う。現状の担持方法により担持された安息香酸の 3 倍の水素発生速度を可能にする有機分子触媒とその担持方法を見つけることを当初の目標とする。

表 1 有機分子触媒の選定

基本構造	π 電子共役系の有無、長さ
置換基	電子吸引力、立体障害 酸性、塩基性
元素置換	複素環内のヘテロ原子
その他	水への溶解度、親水・疎水

【2020年度以降の計画】

○有機分子触媒を担持した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ のキャラクタリゼーション

有機分子触媒の担持量は元素分析で得られる C/N 比の変化から推定する。電子顕微鏡（元素マッピングの可能なもの）、拡散反射 FT-IR、ラマン分光法、レーザー脱離イオン化質量分析法などにより、有機分子触媒の結合状態を解析する。有機分子触媒の担持に伴うグラファイト状窒化炭素の層状構造の変化を X 線回折で、活性種生成能の変化を ESR で解析する。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の電子構造および光吸収特性に有機分子触媒が与える影響は、蛍光寿命測定、可視紫外 (UV-Vis) 拡散反射分光法、X 線光電子分光法 (XPS) により解析する。また、光触媒電極を作製し、水素発生反応の酸化還元電位測定を行う。構造決定が困難な場合には、炭素と窒素以外の元素を含む類似構造の分子をトレーサーとして利用し、構造決定を試みる。

○有機分子触媒での水素発生機構の解明

以上の解析を通して有機分子触媒を担持した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の結晶構造、電子構造を明らかにし、構造と水素発生速度の相関を解析することで、水素発生機構を解明する。特に、 π 電子共役系の相互作用の有無、それによる酸化還元電位の変化、プロトン還元活性点を理解することに注力する。計算化学の適用が可能な構造であれば、担持した有機分子触媒またはその周囲に電子が集まる可能性を議論できるような計算を実施する。

(2) 得られた知見に応じて、変更・追加した計画

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ の水素発生活性のばらつきの原因を究明するため、各種分光法を用いて水素発生速度の異なる $g\text{-C}_3\text{N}_4$ のキャラクタリゼーションをした。X 線光電子分光法により、活性の高い $g\text{-C}_3\text{N}_4$ にはフッ素原子が検出され、比表面積を増大させるためのアルカリ水熱処理中に容器から混入したフッ素樹脂と推定された。そこで、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ にフッ素樹脂を意図的に混合し、活性の変化を解析

した。また、フッ素樹脂を添加した $g-C_3N_4$ で光電極を作成し、電気化学セル内で光を照射しながら CV 測定等を行った。白金担持した $g-C_3N_4$ や、Z スキーム型の複合体である $g-C_3N_4$ ナノシート/ホウ素ドープ C_3N_4 にフッ素樹脂を添加し、水素発生速度の増大効果を解析した。

4. 研究成果

安息香酸分子を吸着 (担持) したグラファイト状窒化炭素 ($g-C_3N_4$) が犠牲剤存在下で光触媒的に水素を発生したことから、 π 電子共役系分子と $g-C_3N_4$ の π 共役系が作用して水素発生触媒となるメカニズムが存在すると仮定し、そのメカニズムの解明と高い活性の有機分子触媒の探索を目指した。最終的には、高い活性の有機分子触媒は見つからず、予備実験で見られた水素発生触媒活性の大部分は、合成に用いたためのう乳鉢から $g-C_3N_4$ が拾った貴金属のコンタミネーションによるものであった。これが明らかになるまでの過程を以下に示す。

表 2 添加した有機分子と観測された水素発生速度

添加有機化合物	水溶解度 (g/L)	添加量 (質量%)	H ₂ 発生速度 ($\mu\text{mol/h/g}$)
なし			n. d.
安息香酸	3.4	2.4	12
安息香酸	3.4	20	11
アントラセン	0.0013	9.1	4.0
メラミン	3.1	0.25	2.9
1-ナフトール	0.87	0.99	1.7
2,2'-ビピリジル	5.9	20	42
ステアリン酸	0.003	20	14
3,5-ジヒドロキシ安息香酸	84	3.8	n. d.
酢酸	混和	13	n. d.
アスコルビン酸	330	20	n. d.

始めに、各種の有機分子を $g-C_3N_4$ に担持し、分子構造と光触媒的水素発生速度との関連を解析した (表 2)。 π 電子共役系の有無・長さ、置換基の電子吸引力、立体障害、ヘテロ原子の置換、水への溶解度などを考慮して担持する有機分子を選定した。水素発生速度は、犠牲剤 (乳酸 10%) の存在下で、紫外光を照射して測定した。水素発生活性を示した分子の多くは溶解度の低い分子であり、また、疎水基と親水基の両方を有した。また、 π 電子系は必須ではなかった。溶解度が高いと水素発生中に $g-C_3N_4$ から脱離するため、水素発生触媒として作用するには低い溶解度が必要と推察した。また、親水基は $g-C_3N_4$ に担持する際に必要と推察された。担持方法について検討したところ、水に分散した有機分子結晶を $g-C_3N_4$ とともに乳鉢で摺る方法が比較的高い水素発生速度を与えた。攪拌子で混合するだけの場合や、有機溶媒に溶解した分子を担持する方法では、水素発生を確認できなかった。

これらの実験において、観測される水素発生速度の再現性が常に低く、担持量や詳細な分子の特徴と水素発生速度の関係を明らかにできなかった。同様に調製したはずの $g-C_3N_4$ でも、活性のばらつきが確認された。X 線光電子分光法 (XPS) により、水素発生活性の高い $g-C_3N_4$ には微量のフッ素原子が含まれ、合成時にフッ素樹脂 (PTFE) 製の容器から混入したものと考えられた。そこで、めのう乳鉢にフッ素樹脂 (PTFE) スプレーを吹き付け、 $g-C_3N_4$ を加えて混練したところ、水素発生速度は有意に向上し、フッ素樹脂添加率と水素発生速度に相関がみられた (図 3)。また、フッ素樹脂を添加した $g-C_3N_4$ で光電極を作成し、電気化学セル内で光を照射したところ、明瞭な光応答が確認された (図 4)。フッ素樹脂の添加により、 $g-C_3N_4$ の 2 次粒子が疎水性となり、2 次粒子内部やテフロン周辺に水 (および犠牲剤) が存在しない空間が形成されたことで、逆反応 (水素の酸化、見かけ上の電子-正孔の再結合) が抑制され、水素発生速度が向上したと推察した。通常の $g-C_3N_4$ 粉末は水に馴染むため接触角を測定できないが、フッ素樹脂を添加した $g-C_3N_4$ は 130 度という高い接触角を示すことも確認された (図 5)。触媒の疎水性が水素発生反応に

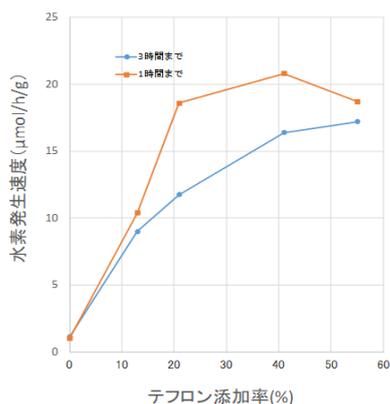


図 3 PTFE 添加率と水素発生速度

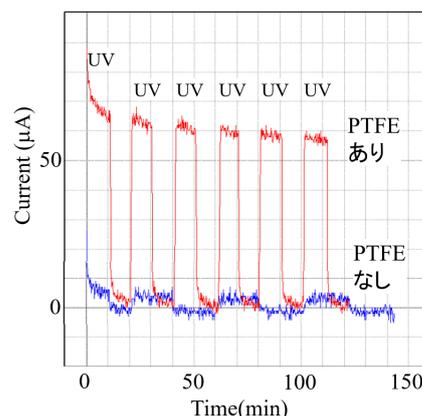


図 4 PTFE を添加した $g-C_3N_4$ 光電極の光応答

影響を与えると仮定すれば、先に行った溶解度の低い有機分子を担持した場合にも同様の効果があったとしても矛盾しないと考えられた。

フッ素樹脂の添加による光触媒への疎水性の付与が、白金担持した $g-C_3N_4$ や、Z スキーム型の複合体である $g-C_3N_4$ ナノシート/B ドープ C_3N_4 の水素発生を促進するか検討した。 $g-C_3N_4$ ナノシート/ホウ素ドープ C_3N_4 は白金とコバルトを担持してあるものの、文献[Daming ら、Nature Energy 6, 388 (2021)]の通り犠牲剤無しで水素と酸素を 2:1 のモル比で発生した。これらの $g-C_3N_4$ 系光触媒粉末にフッ素樹脂を添加し、水素発生速度を解析したが、有意な差は見られなかった。

その後、フッ素樹脂や有機分子添加量を共にコントロールするなどの実験を繰り返したが、水素発生活性の再現性は低いままだった。最終的に、特定のめこのう乳鉢を用いたときに水素発生量が多いこと、めこのう乳鉢で白金を担持した $g-C_3N_4$ を処理した後は研磨剤を用いて洗浄しても白金が残ること、フッ素樹脂や安息香酸が存在するとめこのう乳鉢に残った白金を顕著に拾うこと等が明らかになった。図 3 で示したテフロン添加率と水素発生速度の関係も、実験の順序を変えると異なる結果となった。これらから、観測された $g-C_3N_4$ がめこのう乳鉢等に付着した貴金属のコンタミネーションによるものと結論づけられた。

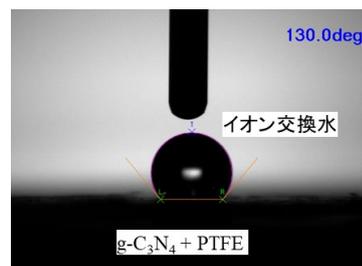


図 5 PTFE を添加した $g-C_3N_4$ 粉末の疎水性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 光触媒及びその製造方法	発明者 佐野 泰三	権利者 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-236805	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------