

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：14101

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14714

研究課題名（和文）面内ヘテロ接合とドーピング法を組み合わせた新規有機光触媒の開発

研究課題名（英文）Development of a novel organic photocatalyst that combines in-plane heterojunction and doping method

研究代表者

立石 一希 (Tateishi, Ikki)

三重大学・国際環境教育研究センター・助教

研究者番号：20828785

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,500,000円

研究成果の概要（和文）：共有結合性有機構造体と、ドーピング法により他元素を導入した窒化炭素によるヘテロ接合を構成した光触媒を合成することに成功した。得られたヘテロ接合光触媒はSEM、TEM、XRD、DRS、XPS、PL、EIS、FT-IRにより多角的に特性を評価された。このヘテロ接合光触媒の光触媒活性を評価したところ、共有結合有機構造体や窒化炭素の単体、共有結合有機構造体と窒化炭素の物理混合物、ドーピング法を行っていない窒化炭素を用いたヘテロ接合光触媒よりも高い性能を有していた。特性評価と光触媒活性評価の結果より、光触媒性能向上効果は光生成電子正孔対の分離能の向上と電気抵抗の低下に起因することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、窒化炭素に他元素をドーピングする面内修飾と共有結合有機構造体とのヘテロ接合を形成することにより光触媒の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加えて、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で相乗的に電子-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。ヘテロ接合形成や分子内ドーピングのみ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）：We have successfully synthesized a photocatalyst consisting of a heterojunction of a covalent organic structure and carbon nitride with other elements introduced by doping method. The obtained heterojunction photocatalysts were characterized from various angles by SEM, TEM, XRD, DRS, XPS, PL, EIS, and FT-IR. The photocatalytic activity of the heterojunction photocatalysts was evaluated and found to be higher than that of the heterojunction photocatalysts using covalent organic structures alone, carbon nitride alone, physical mixture of covalent organic structures and carbon nitride, and carbon nitride without doping method. The results of characterization and photocatalytic activity evaluation revealed that the enhanced photocatalytic performance was attributed to the improved separation ability of photogenerated electron-hole pairs and lower electrical resistance.

研究分野：環境化学

キーワード：光触媒 共有結合有機構造体 窒化炭素 水素生成

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

光触媒による水素生成は太陽光をエネルギー源として水を分解することによって、温室効果ガスを排出せずに直接水素エネルギーを生成することが出来るため、太陽光下で高効率の活性がある光触媒の開発が必要とされている。有機光触媒であるグラファイト状窒化炭素は毒性がなく、安定性が高く、金属を含まない安価な原料で簡単に合成でき、ある程度の可視光吸収性 ( $\leq 450 \text{ nm}$ ) があるため、光触媒として有望な材料である。しかし、実用化を見込める光触媒活性 (太陽光変換効率が約 5%) を満たす窒化炭素の開発は報告されていない。グラファイト状窒化炭素の光触媒活性を制限している要因は主に 3 つある。・比表面積が小さいこと。・可視光吸収性において、太陽光がもっともエネルギーを有している波長 500-700 nm の光を吸収できないこと。・光生成電子正孔対の再結合率の高いことが挙げられる。それらを解決する方法の一つに、光触媒中に異種元素をドーピングすることでバンド構造を操作し、吸収できる波長を拡大する方法がある。申請者らはこれまで、有機光触媒であるグラファイト状窒化炭素の開発により、光の吸収波長と電荷分離効率の向上に起因する高効率窒化炭素の開発に携わってきた。その結果、トリアジン構造内に酸素をドーピングさせることにより、光触媒活性の有効光波長を広げ、光触媒活性を向上させることに成功している。また、光触媒活性の高活性化に対する異なる手法として、異なる光触媒どうしを接合し、その接合面を通して光励起電子 正孔対の分離の促進させるヘテロ接合という手法が挙げられる。

しかし、従来の接合方法では、接合部位が限定的なため、光励起電子 正孔対の分離効果が制限されている。この問題を解決するためには、窒化炭素に異なる有機光触媒を化学結合させる方法が考えられている。窒化炭素は有機物なので、接合させる光触媒は有機物が望ましい。これまで、グラファイト状窒化炭素にドーピングと分子平面上の化学結合を同時に施すことは、ドーピングによりグラファイト構造が緩くなったところに結合させる必要があるため行われてこなかった。

この光触媒の開発と活性向上とその要因が明らかになれば、新たな有機光触媒開発の足掛かりになることが期待される。窒化炭素と分子平面上でのヘテロ接合に用いる有機化合物について、窒化炭素との親和性の問題から、窒化炭素と構造が類似している物が好ましい。また、実際に電子の受け渡しが円滑に行われるように電子構造を調整が可能な必要がある。共有結合構造体は軽量で多孔性が高く、長距離秩序構造、窒化炭素と似た - スタック構造、大きな表面積を備えており、有機発色団が存在するため、触媒作用、センシングなどの分野での用途がある。また、光学および電子的特性は、有機前駆体を調整することで容易に調整できるため、幅広い潜在的用途を備えた有機材料である。以上より、申請者らは適切な特性を持った共有結合有機構造体を選定することで、酸素ドーピングと共有結合有機構造体との分子平面内での共有結合という二つの修飾の両立が可能になり、その結果、電子が窒化炭素と共有結合有機構造体間で効率的に相乗効果が発現させることが出来るのではないかと考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では、グラファイト状窒化炭素中の  $sp^2N$  元素の一部を酸素で置換し、ピリジンを修飾したグラファイト状窒化炭素光触媒と共有結合構造体を分子平面内で共有結合した高活性な新規光触媒系の開発を目的とする。

### 3. 研究の方法

#### 1) 光触媒の調製方法

$g-C_3N_4$  は尿素を空気雰囲気のもと、電気炉で焼成することで作成した。酸素とピリジンを修飾した窒化炭素 (POCN) はマッフル炉に尿素、酢酸アンモニウムを入れ混合し、ピリジン溶液を加え、空気雰囲気のもと、電気炉で焼成し、粉碎した。さらに再度、電気炉で焼成し、粉碎することで作成した。Tp-Tta-COF は高圧蒸気滅菌器 (オートクレーブ) 用耐熱ガラス容器にジメチルスルホキシド、1,3,5-トリホルミルフロログルシノール、(1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリル) - トリアニンを入れ、1 時間超音波処理を行った。高圧蒸気滅菌器で加熱攪拌することで得られた。 $g-C_3N_4$ /Tp-Tta-COF、POCN/Tp-Tta-COF は高圧蒸気滅菌器 (オートクレーブ) 用耐熱ガラス容器にジメチルスルホキシド、 $g-C_3N_4$  (POCN)、(1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリル) - トリアニンを入れ、1 晩攪拌した後、1,3,5-トリホルミルフロログルシノールを入れ、1 時間超音波処理を行った。高圧蒸気滅菌器で加熱攪拌をした後、メタノールで洗浄し、真空乾燥させることで得られた。

#### 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ーを通した光を反応系に照射した。反応系は水

と犠牲剤としてアスコルビン酸ナトリウム溶液、活性点としての助触媒であるヘキサクロロ白金酸、光触媒で構成し、光触媒反応をパイレックス反応容器中で行った。反応系中に含まれる溶解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。サンプルは照射後3時間と6時間にマイクロシリンジを用いて250  $\mu\text{L}$  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測定した。そして、3時間後と6時間後の水素生成量から水素生成速度を算出し、光触媒活性評価を行った。

### 3) 光触媒の特性評価

複合光触媒が合成されているかの確認のため、X線回折測定 (XRD)、フーリエ変換型赤外線分光測定 (FT-IR) 光触媒活性の向上要因を調査するために分光光度計を用いた拡散反射スペクトル測定 (DRS) 蛍光分光光度計を用いた蛍光強度測定 (PL)、窒素吸脱着測定装置を用いた BET 比表面積測定 (BET) を行った。

## 4. 研究成果

### 1) 光触媒の特性評価

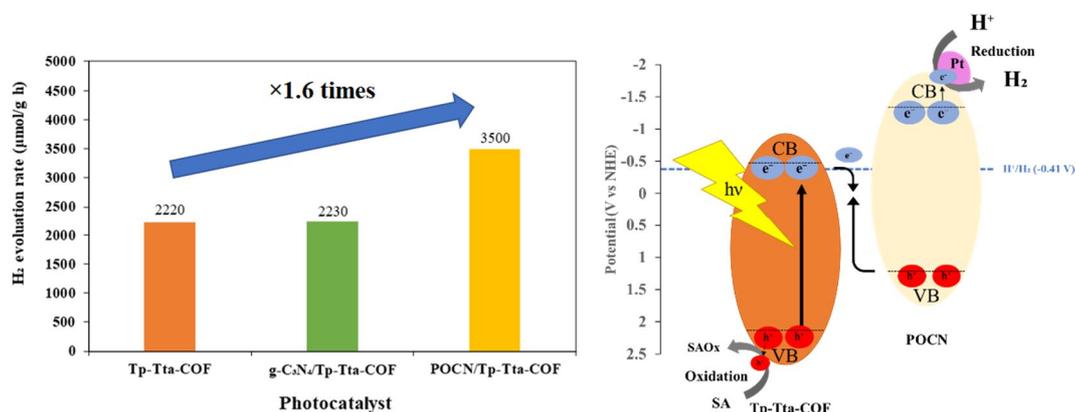
Tp-Tta-COF、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Tp-Tta-COF}$ 、POCN/Tp-Tta-COF の XRD パターンより  $5^\circ$  付近 (001) 面、 $10^\circ$  付近 (210) 面、 $27^\circ$  付近の (001) 面の COF 特有の3つの回折ピークが確認された。(001) 面はバルク状のスタッキングを示す。(100) 面は2次元 共役を示し、POCN/Tp-Tta-COF のピークが高かった。これは COF のバルク状の形態より、熱剥離によってナノシート状になった POCN の存在を意味する。(210) 面のピークの大きさはいずれも同じであった。また、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Tp-Tta-COF}$  と POCN/Tp-Tta-COF は Tp-Tta-COF と比べ、少し高角度側にシフトしている。これは Tp-Tta-COF が  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  や POCN との相互作用が大きいことを示している。FT-IR 結果については、Tp-Tta-COF と窒化炭素の構造が近いこと、窒化炭素の含有量が少ないため、優位な差は見られなかった。XPS 結果について、Tp-Tta-COF に  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  や POCN をコンポジットしたことにより、両触媒間の相互作用が大きくなり、Tp-Tta-COF に比べて、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Tp-Tta-COF}$  と POCN/Tp-Tta-COF はピークが高エネルギー側にわずかなシフトが確認された。

### 2) 光触媒活性評価

本研究では、Tp-Tta-COF 光触媒の合成時の加熱時間と温度を最適化することで水素生成活性の向上に成功した。さらに、2種類のグラファイト状窒化炭素を Tp-Tta-COF とコンポジットさせ、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Tp-Tta-COF}$  は水素生成速度が Tp-Tta-COF と変わらなかったが、POCN/Tp-Tta-COF は約1.6倍高かった(下図参照)。これは、POCN のピリジン環や酸素原子による効果であると言える。Tp-Tta-COF、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Tp-Tta-COF}$ 、POCN/Tp-Tta-COF について、光吸収能と比表面積に大きな違いはなく、電荷キャリア移動・分離を効果的に特徴づけることができる。蛍光分光測定と電気化学的測定の結果に優位な差が見られたため、主な光触媒活性向上要因は Z スキーム経路を通じて、反応に関与しない光生成キャリアの再結合を促進し、水素生成に使用される電子の数を増加させることと電子の移動が活発になることにより、電子正孔対の分離促進や光応答性が向上することが要因と考えられる(下図参照)。

また、POCN/Tp-Tta-COF に対して安定性の評価を行い、4サイクル行っても水素生成量はほとんど減少しなかったことから、この複合光触媒は光触媒反応中にも安定性に優れていることが示された。

以上の結果から、POCN/Tp-Tta-COF はメタルフリー光触媒として高活性であると言える。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 8件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Furukawa Mai、Iwamoto Daichi、Inamori Koki、Tateishi Ikki、Katsumata Hideyuki、Kaneco Satoshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Synthesis of Tungsten-Modified Sn3O4 through the Cetyltrimethylammonium Bromide-Assisted Solvothermal Method for Dye Decolorization under Visible Light Irradiation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 1179 ~ 1179
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal13081179	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 Suhag Mahmudul Hassan、Tateishi Ikki、Furukawa Mai、Katsumata Hideyuki、Khatun Aklima、Kaneco Satoshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Photocatalytic Biohydrogen Production Using ZnO from Aqueous Glycerol Solution with Aid of Simultaneous Cu Deposition	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Composites Science	6. 最初と最後の頁 361 ~ 361
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/jcs7090361	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 411-412
2. 論文標題 Photocatalytic degradation of bisphenol A using O-doped dual g-C3N4 under visible light irradiation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 113877 ~ 113877
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2022.08.019	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 Suhag Mahmudul Hassan、Khatun Aklima、Tateishi Ikki、Furukawa Mai、Katsumata Hideyuki、Kaneco Satoshi	4. 巻 8
2. 論文標題 One-Step Fabrication of the ZnO/g-C3N4 Composite for Visible Light-Responsive Photocatalytic Degradation of Bisphenol E in Aqueous Solution	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 11824 ~ 11836
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c06678	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 Khatun Aklima, Suhag Mahmudul Hassan, Tateishi Ikki, Furukawa Mai, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 17
2. 論文標題 Facile Synthesis of ZnO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> with Enhanced Photocatalytic Performance for the Reduction of Cr(VI) in Presence of EDTA Under Visible Light Irradiation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Environmental Research	6. 最初と最後の頁 32 ~ 32
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s41742-023-00522-0	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 11
2. 論文標題 Effective Utilization of Sulfur Wastewater by Photocatalytic System Using B/CuO/ZnO	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Separations	6. 最初と最後の頁 19 ~ 19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/separations11010019	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 Katsumata Hideyuki, Islam Molla Md Ashraful, Islam Jahida Binte, Tateishi Ikki, Furukawa Mai, Kaneco Satoshi	4. 巻 48
2. 論文標題 Dual Z-scheme heterojunction g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /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 21898 ~ 21905
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 Ashraful Islam Molla Md., Katsumata Hideyuki, Furukawa Mai, Tateishi Ikki, Kaneco Satoshi	4. 巻 46
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 8999-9009
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 Suhag Mahmudul Hassan、Tateishi Ikki、Furukawa Mai、Katsumata Hideyuki、Khatun Aklima、Kaneco Satoshi	4. 巻 6
2. 論文標題 Photocatalytic Hydrogen Production from Formic Acid Solution with Titanium Dioxide with the Aid of Simultaneous Rh Deposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemEngineering	6. 最初と最後の頁 43 ~ 43
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/chemengineering6030043	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 該当する

1. 著者名 Suhag Mahmudul Hassan、Tateishi Ikki、Furukawa Mai、Katsumata Hideyuki、Khatun Aklima、Kaneco Satoshi	4. 巻 6
2. 論文標題 Application of Rh/TiO <sub>2</sub> Nanotube Array in Photocatalytic Hydrogen Production from Formic Acid Solution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Composites Science	6. 最初と最後の頁 327 ~ 327
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/jcs6110327	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 該当する

1. 著者名 Samad Abdus、Furukawa Mai、Tateishi Ikki、Katsumata Hideyuki、Kaneco Satoshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Highly efficient visible light-induced photocatalytic oxidation of arsenite with nanosized WO <sub>3</sub> particles in the presence of Cu <sup>2+</sup> and CuO	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Environmental Technology	6. 最初と最後の頁 1 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/09593330.2022.2051607	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 Sugiura Erisa、Furukawa Mai、Tateishi Ikki、Katsumata Hideyuki、Kaneco Satoshi	4. 巻 72
2. 論文標題 Development of Ag/Ag <sub>2</sub> O/ZnO photocatalyst and their photocatalytic activity towards dibutyl phthalate decomposition in water	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Air & Waste Management Association	6. 最初と最後の頁 1137 ~ 1152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/10962247.2022.2071358	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 Islam Jahida Binte, Islam Md. Rakibul, Furukawa Mai, Tateishi Ikki, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Ag-modified g-C3N4 with enhanced activity for the photocatalytic reduction of hexavalent chromium in the presence of EDTA under ultraviolet irradiation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Environmental Technology	6. 最初と最後の頁 1~14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/09593330.2022.2068379	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 Dabwan Ahmed H.A., Guo Bin, Furukawa Mai, Tateishi Ikki, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Influence Of Acid And Co-Catalyst On Photocatalytic Hydrogen Production	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 INWASCON Technology Magazine	6. 最初と最後の頁 39~41
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.26480/itechmag.04.2022.39.41	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

[学会発表] 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Takumi Kobayashi, Ikki Tateishi, Hideyuki Katsumata, Mai Furukawa, and Satoshi Kaneco
2. 発表標題 The p-n junction CdS/Cu7S4 for improved Photocatalytic Hydrogen Production
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takumi Kobayashi, Ikki Tateishi, Hideyuki Katsumata, Mai Furukawa, and Satoshi Kaneco
2. 発表標題 Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production of CdS/Cu7S4 under visible light Irradiation
3. 学会等名 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Motoki Sato, Hideyuki Katsumata, Ikki Tateishi, Mai Furukawa, and Satoshi Kaneco
2. 発表標題 Hydrogen production activity by heterojunction g-C3N4 photocatalysts with aromatic rings
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuta Takai, Mai Furukawa, Ikki Tateishi, Hideyuki Katsumata, Satoshi Kaneco
2. 発表標題 Investigation of Au Supporting Method on Titanium Dioxide for Hydrogen Production from High Concentration Methanol
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Motoki Sato, Hideyuki Katsumata, Ikki Tateishi, Mai Furukawa, and Satoshi Kaneco
2. 発表標題 Improvement of photocatalytic activity of g-C3N4 by modifying aromatic rings
3. 学会等名 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuta Takai, Mai Furukawa, Ikki Tateishi, Hideyuki Katsumata, Satoshi Kaneco
2. 発表標題 Synthesis of modified titanium dioxide for enhancing photocatalytic production of hydrogen
3. 学会等名 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT2022) (国際学会)
4. 発表年 2022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
---------	---------