

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760679

研究課題名（和文） グラファイト状窒化炭素の構造制御と光触媒性能の向上

研究課題名（英文） Structural modification of graphitic carbon nitride and improvement of the photocatalytic activity

研究代表者

佐野 泰三 (SANO TAIZO)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・主任研究員

研究者番号：30357165

研究成果の概要（和文）：資源制約の無い次世代の光触媒材料として期待されるグラファイト状窒化炭素（ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ）の高活性化を研究した。始めに、アルカリ水熱処理による $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の比表面積増大手法について、その機構を解明した。光触媒作用を有する $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は完全な窒化炭素（ C_3N_4 ）ではなく、メレム（ $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{10}$ ）ユニットの3つのアミノ基の内の2つを利用して連結した一次元ポリマーの積層物であることが確認された。水熱処理により連結アミノ基が加水分解されて $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の一部が溶解し、溶解しにくい部位が再積層して比表面積の大きな多孔質粒子を形成した。さらに高比表面積の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を合成する試みとして、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の前駆体であるメラミンに酸素原子を含む尿素等を配合し、欠陥を導入する手法を検討した。尿素の配合比を増大させると 550°C で焼成後の窒化炭素の比表面積は増大したが、水熱処理を加えると比表面積は減少した。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 内部に尿素に起因する欠陥が導入されなかったためと推察された。

光触媒反応機構の解明では、ラジカル生成量の解析、耐久性の解析、活性点の推定を行った。可視光照射により電子スピン共鳴スペクトル（ESR）の $g=2.004$ のシグナルが増大し、炭素の $2p$ 軌道で構成される伝導帯に電子が励起され、光触媒反応が開始すると推察された。一酸化窒素の光触媒酸化反応の解析により、窒化炭素の自己酸化分解が確認されたが、光触媒活性は低下せず、活性点は反応により減少しないことが確認された。ポリマー末端のメレムユニットに1つのシアノ基が結合した構造を有する $g\text{-C}_3\text{N}_4$ が高い活性を示し、光触媒活性点との関係が示唆された。アルカリ水熱処理を過度に行うと比表面積当たりの活性が低下し、活性に関与する構造（末端シアノ基など）が分解されたと推察された。

研究成果の概要（英文）：

Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) is one of the novel photocatalysts activated under visible light. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ is an attractive substance since it is composed of very common elements and is relatively stable against light and heat, although the activity is still low. Photocatalytic activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was significantly improved by an alkaline hydrothermal treatment with NaOH solution at $90 - 150^\circ\text{C}$. The specific surface area was increased up to $64\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, and the oxidation rate of nitrogen oxide (NO) under visible light ($380 < \lambda < 480\text{ nm}$) was increased by 8.6 times. The unstable domains with not-well-ordered carbon nitride were removed by hydrolysis to form a mesoporous structure with the higher surface area. The addition of urea in the formation of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was tried to improve the surface area by defects formation. However, the defects were not formed in the particle of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, and the surface area after the hydrothermal treatment was not larger than that of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ prepared without urea.

The peak intensity at $g=2.004$ in the ESR spectrum of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was increased by irradiating visible light. The reversible electron transfer to the carbon atom of the aromatic ring was induced by the absorption of visible light. Deactivation of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was not observed during the experimental period although a small part of carbon nitride was decomposed by self-oxidation. Since the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ containing a larger number of melem unit ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{10}$) connected with a cyano group showed higher photocatalytic activity, the cyano group is considered as one of the active sites of $g\text{-C}_3\text{N}_4$. The reduction of activity per unit surface area was observed in an excessive hydrothermal treatment.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|---------|---------|---------|
| 交付決定額 | 3400000 | 1020000 | 4420000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：ナノ材料・環境技術・窒化炭素・光触媒・有機半導体

1. 研究開始当初の背景

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ に近い組成のグラファイト状の層状化合物が、メラミンやシアナミドの熱分解により合成できることが 1980 年代から知られていた。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ には、(i)C と N 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°C 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、などの特長があるが、その化学的な機能はほとんど報告されていない。比表面積が小さい (8 m^2/g 以下) ために不均一系の触媒として活性に乏しく、魅力的な反応系が発見されていなかったためと推察される。近年、シリカ微粒子テンプレートとフッ酸を用いるメソポーラス $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (約 300 m^2/g) の合成が報告され [Groenewolt ら, *Advanced Mater.* 17 (2005) 1789]、それを用いた Friedel-Crafts 反応が報告された [Goettmann ら, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 4467]。また、白金やルテニウムの担持により水の光触媒分解に利用できること [Wang ら, *Nature Mater.* 8 (2009) 76]、水中の色素の分解に利用できること [Yan ら, *Langmuir* 25 (2010) 10397] など、溶液中での反応が報告され始めた。

申請者らは、窒素ドーパ酸化チタンなどの可視光応答型光触媒を用い、空気を浄化する研究をしてきた。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ も可視光を吸収する半導体であることから、気相中での光触媒としての活性を評価したが、メラミンの熱分解で得られたバルク状の $\text{g-C}_3\text{N}_4$ には光触媒活性がほとんど無かった。比表面積が小さく反応分子の吸着量が少ないためと推察された。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の構造はグラファイト状であるため、なんらかの処理により活性炭並みの比表面積 (≒吸着性能) が得られると期待し、比表面積を増大させる手法の開発に取りかかった。水熱処理法による酸化チタンナノチューブ合成法 [Kasuga ら, *LANGMUIR*, 14 (1998) 3160] を参考にして、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を強アルカリ溶液中で水熱処理することにより、比表面積を 64 m^2/g に増大 (約 8 倍) させる手法を見出した。得られた高比表面積 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ は、可視光照射下で一酸化窒素、アセトアルデヒド (AcH) およびトルエンを酸化することが確認された。た

だし、反応機構については解明されておらず、検討の必要がある。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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、水熱処理により欠陥などの弱い部分から窒化炭素シートが剥離し、比表面積が増大したと推察される。透過型電子顕微鏡写真 (TEM) にも剥離により生成したと考えられるナノシート状の物質やナノチューブ状の物質が観測された。しかし、現状ではシートの剥離は部分的にしか起こらず、平均 30 層のシートが重なっている。窒化炭素シートの剥離頻度を高め、より薄くできれば、新たな光触媒、触媒担体 (最大理論比表面積 2500 m^2/g)、金属キレートポリマー、電子材料 (窒素置換されたグラフェン、カーボンナノチューブ) 等への展開が期待できる (図 1)。

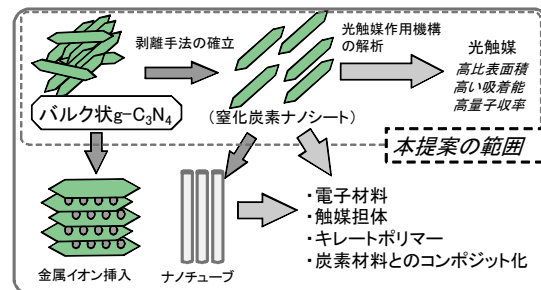


図 1. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ に関する研究と本提案の範囲

2. 研究の目的

- (1) アルカリ水熱処理により $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の比表面積が増大する前後の構造変化を解析し、その機構を解明する。
- (2) 比表面積の増大に関与する構造を $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 内部に積極的に作る手法を開発し、後処理手法の改良と合わせてより高比表面積の $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を合成する。
- (3) 高比表面積 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を用いて反応物質の吸着を促進させ、また活性種の生成を促進させ、トルエンおよび NO の光触媒酸化の反応機構を解析する。これらの知見を総合して、高活性な $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光触媒の合成法を開発する。

3. 研究の方法

- (1) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の比表面積増大機構の解明

ある温度で合成した $g-C_3N_4$ を種々の手法で処理をしても、一定の比表面積以上の物質が得られないことがあった。比表面積増大に関与する部位は決まっており、それ以外の部位ではシートの剥離による比表面積の増大などは起こらない可能性がある。アルカリ水熱処理前後での構造変化を解析し、関与する構造や欠陥を明らかにする。拡散反射 FT-IR、XPS、レーザー脱離イオン化質量分析法 (LDI-MS) 等を用いる。剥離状態の解析には、粉末 X 線回折に加えて小角 X 線散乱やラマン分光法を適用する。

(2) より高い比表面積を有する $g-C_3N_4$ の合成
前駆体であるメラミン、シアナミド、尿素等の配合比、熱分解の温度と時間、雰囲気 (O_2 、 NH_3 、 CO 等の分圧)、冷却方法などの影響を解析し、それらを制御して欠陥や置換基を多量に導入した $g-C_3N_4$ を調製し、水熱処理などの後処理により高比表面積 $g-C_3N_4$ を合成する。アルカリ水熱処理法に加え、グラファイトからグラフェンや膨張化グラファイトを調製する化学処理法 (例：酸化剤の添加、超音波処理、急速加熱処理 [Park ら, Nature nanotech. 4 (2009) 217]) の応用を検討する。

(3) 光触媒反応機構の解明

剥離した $g-C_3N_4$ 上で光触媒酸化反応を行い、吸着種と活性種を高感度に分析し、反応機構を解明する。 $g-C_3N_4$ の基本構造であるトリアジンの π 電子系との相互作用が期待される有機化合物としてトルエンを、比較的相互作用の小さい無機化合物として NO を用いる。吸着状態および反応過程の解析を FT-IR で、活性種の解析を ESR で行う。 $g-C_3N_4$ 上での光触媒反応機構を解明する。光触媒反応速度の解析には反応物濃度と湿度を制御できる光照射反応装置を用い、反応物と生成物 (CO_2 、 NO_3^- 、 NO_2^-) を定量して速度を解析する。

これらの知見を元に、高比表面積 (目標 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上) かつ空気浄化に関して高い光触媒活性を有する $g-C_3N_4$ の合成法を開発する。

4. 研究成果

(1) $g-C_3N_4$ の比表面積増大機構の解明

グラファイト状窒化炭素 ($g-C_3N_4$) の剥離機構の解明では、 $g-C_3N_4$ の基本構造の推定と剥離による構造変化の解析を進めた。元素分析および LDI-MS により、光触媒作用のある $g-C_3N_4$ は完全な窒化炭素 (C_3N_4) シートではなく、メレムのユニットの 3 つのアミノ基内の 2 つだけを利用して連結した一次元ポリマーであることが確認された (図 3)。FT-IR ではアミノ基の吸収が確認できず、近傍の窒素原子との水素結合により、振動が制限されていると推察された。アルカリ水溶液中で水熱処理をすると、メレムユニットを連結する

アミノ基の部位で加水分解が起こり、 $g-C_3N_4$ の一部が溶解することが確認された。優先して溶解する不安定ドメインの層間隔は大きくて秩序に乏しく、バンドギャップは小さい。より秩序正しく溶解しにくい安定ドメインが微粒子として残存し、再積層して多孔質構造を形成し、比表面積が増大したと推察された (図 4, 5)。ナノシート様物質の生成も確認されたが存在比は少なく、窒化炭素シートの剥離により生成したものではないと考えられた。また、小角 X 線散乱やラマン分光法では明瞭な変化は確認されなかった。

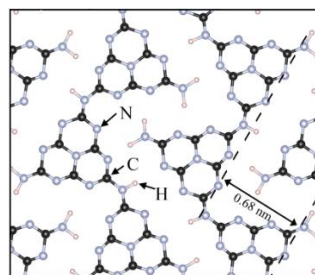


図 3. $g-C_3N_4$ のシート構造

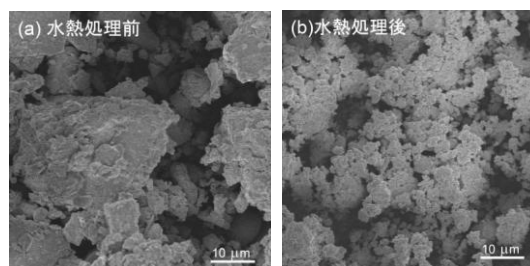


図 4. $g-C_3N_4$ の SEM 画像。
(a) 水熱処理前、(b) 水熱処理後

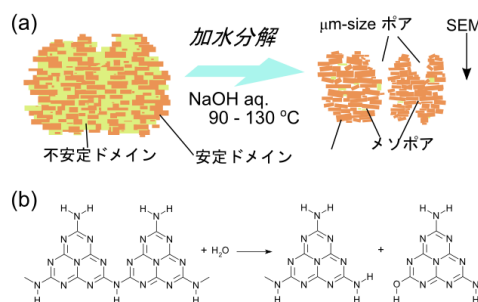


図 5. アルカリ水熱処理による比表面積増大

(2) より高い比表面積を有する $g-C_3N_4$ の合成

$g-C_3N_4$ のドメイン構造をより細かく複雑にすれば、水熱処理によってより高比表面積の $g-C_3N_4$ を合成できると期待される。 $g-C_3N_4$ の前駆体であるメラミンに酸素原子を含む尿素を配合し、積極的に不安定ドメインを導入する手法を検討した。尿素の配合比を増大させると 550°C で焼成後の試料の比表面積は増大するが ($87 \text{ m}^2/\text{g}$)、水熱処理をすると比表

面積は減少(61 m²/g)した。メラミンの焼成体と尿素の焼成体が分離しており、g-C₃N₄内部に尿素に起因する欠陥が導入されていない可能性がある。尿素の添加により光触媒 NO 酸化速度は低下し、尿素の焼成体には光触媒活性がないと推察された。

比表面積の増大は、メラミンの焼成温度を上昇させた場合に確認された。水熱処理後の比表面積と NO_x 除去率をメラミン焼成温度に対してプロットした(図 6)。メラミン焼成温度の高い方が水熱処理後の g-C₃N₄ の比表面積が大きいが(80 m²/g, 600°C)、光触媒 NO 酸化速度は焼成温度 550°C (64 m²/g) で最大となった。550°C 焼成の試料は 650°C 焼成の試料と比較して光触媒活性に寄与する構造が多量に含まれると予想された。

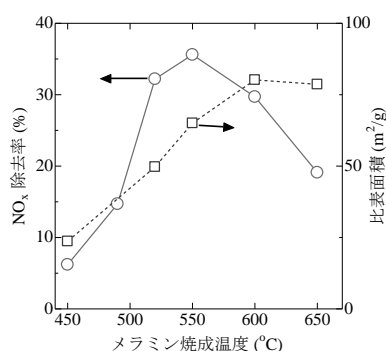


図 6. 水熱処理後の比表面積と光触媒 NO 酸化活性 (NO_x 除去率) に与えるメラミン焼成温度の効果。

メラミンの焼成による g-C₃N₄ 合成時の雰囲気制御および温度制御、酸化剤の添加などの効果についても検討した。アルゴン流通下で焼成するとバンドギャップが小さくなったが、比表面積は変化しなかった。アンモニア及び一酸化炭素雰囲気では僅かに比表面積が増大したが、水熱処理後の比表面積はむしろ低下した。メラミンとシアナミドの混合比の調節は有意な変化を与えなかった。昇温速度を 25°C/min に高めると(通常は 4°C/min)、焼成直後の比表面積が約 5 割増大するが、水熱処理後の比表面積は低下した。グラファイトからグラフェンを得る際に用いられる酸化剤を用いる剥離法の応用も試みた。過マンガン酸カリウムと亜硝酸ナトリウムを濃硫酸に溶解し、g-C₃N₄ を加えて 3 時間攪拌後、pH が 6 になるまで水洗を繰り返した。乾燥後の比表面積は 77 m²/g に増大したが、光触媒活性は全くなかった。800°C の熱処理を 20 秒間加えると、比表面積は 42 m²/g に低下したが、ごくわずかな光触媒活性が確認された。熱処理で比較的ゆっくりと形成される表面構造が光触媒活性を有し、その構造は酸化剤の添加によって損なわれると推察された。

比表面積の増大を妨げる要因として微細

化された g-C₃N₄ の再積層がある。再積層抑制を狙い、アルカリ水熱処理後の洗浄方法の改良を試みた。界面活性剤の添加、超音波の併用、酸性化は比表面積の増大をもたらさなかったが、エタノールを用いる溶媒交換を乾燥前に行うことにより、比表面積が 80 m²/g まで増大した。光触媒 NO 酸化速度は約 3 割低下し、活性の向上にはつながらなかった。

研究開始時に目標とした比表面積 300 m²/g は達成できなかったが、比表面積が同程度で活性の異なる g-C₃N₄ が得られ、光触媒反応機構の理解において有用な試料となった。

(3) 光触媒反応機構の解明

アルカリ水熱処理後の g-C₃N₄ を流通式反応装置に設置し、NO ガスを 1.0 ppm 含む空気を 1.0 L/min で流通し、蛍光灯 (FL10W、白色) の光を 6000 Lx の強度で光触媒試料片に 5 時間照射した。NO および NO₂ の濃度を化学発光式の NO_x 計で測定し、NO_x 除去率(光触媒 NO 酸化速度)を算出した。紫外光はカットオフフィルター(380 nm 以下の透過率が 0.1% 未満)で除去した。使用後のサンプルを水洗し、生成した硝酸量をイオンクロマトグラフで分析した。サンプルを 90°C で乾燥し、繰り返し NO 酸化除去反応を行った。

NO 反応量は 1 サイクル目のみ有意に大きかったが、2 サイクル目以降は変化しなかった。NO 酸化反応の生成物である NO₃⁻、NO₂⁻、NO₂ の合計は、反応した NO の量よりも約 10% 過剰だった。また、NO を含まない空气中で光を照射した場合にも NO₃⁻ と NO₂⁻ の生成が見られた。生成量は NO を反応させた場合のマスバランスの過剰分(10%)に相当し、NO の触媒的な酸化反応と同時に、g-C₃N₄ の自己酸化が起きたと推察される。しかし、光触媒活性は低下せず、活性点は反応により減少しないことが確認された。

次に、g-C₃N₄ のラジカル生成量と光触媒活性の関係を解析した。電子スピン共鳴法 (ESR) により g-C₃N₄ の内部欠陥に由来するシグナルが g=2.004 に観測された(図 7)。メラミンを 520~550°C で焼成した g-C₃N₄ で強いシグナルが観測され、500°C 以下や 600°C 以上で焼成された g-C₃N₄ のシグナルは弱く、光触媒活性と同様の傾向を示し、関連性が示唆された。また、可視光照射により g=2.004 のシグナルが増大し、炭素の 2p 軌道で構成される伝導帯への電子励起に帰属された。光触媒反応の初期過程に関与すると推察された(図 8)。

アルカリ水熱処理後の g-C₃N₄ による暗所での各種分子吸着量を約 1 ppm の濃度で計測した。アセトアルデヒドおよびトルエンは表面 1 nm² あたりそれぞれ 0.06 個および 0.08 個吸着したが、NO の吸着量は計測感度 (10³ 個/nm²) 以下だった。g-C₃N₄ の (001) 表面には

1 nm²あたり2~3個のメレムユニットが含まれ、吸着分子数がメレムユニット数よりもかなり小さいことから、吸着や光触媒反応に寄与するサイトは表面の一部であると推察された。拡散反射 FT-IR スペクトルで吸着状態の解析を試みたが、少ない吸着量と g-C₃N₄ の強い吸収により、解析は困難だった。比表面積をより増大させるとともに、吸着サイトの密度を増やすなどの工夫が必要である。

LDI-MS により g-C₃N₄ の末端にはメレムやメラミン(またそれらにシアノ基の結合した誘導体)が結合しており、それらの割合が焼成温度や比表面積増大手法により変化した。光触媒活性の高い 550°C で得られた g-C₃N₄ にはメレムユニットに一つのシアノ基が結合した構造が多く含有され、光触媒活性点との関係が示唆された。

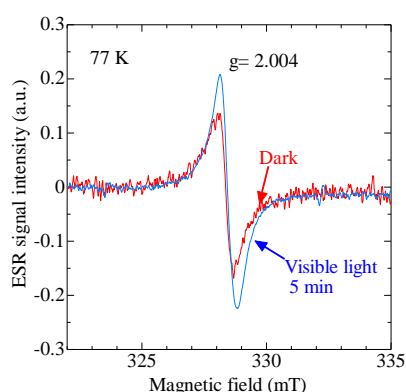


図 7. アルカリ水熱処理後の g-C₃N₄ の ESR スペクトル(77 K)

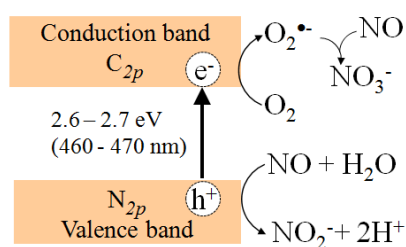


図 8. g-C₃N₄ による光触媒 NO 酸化機構

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 1 件)

- ① Taizo SANNO, Sakiko Tsutsui, Kazuhide Koike, Tsutomu Hirakawa, Yoshiyuki Teramoto, Nobuaki Negishi and Koji Takeuchi、Activation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) by alkaline hydrothermal treatment for photocatalytic NO oxidation in gas phase、

Journal of Materials Chemistry A、査読有、Vol. 1、2013、pp. 6489-6496、DOI: 10.1039/c3ta10472a

[学会発表] (計 5 件)

- ① 佐野泰三、金属を複合化したグラファイト状窒化炭素 (g-C₃N₄) の可視光触媒活性、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 03 月 22 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県)
- ② Taizo SANNO、Improvement of Photocatalytic Activity of Graphitic-Carbon Nitride (g-C₃N₄) under Visible Light、SPASEC-17、2012 年 11 月 12 日、Crowne Plaza Riverfront (Jacksonville, Florida, 米国)
- ③ 佐野泰三、可視光触媒活性を有するグラファイト状窒化炭素 (g-C₃N₄) の構造解析、台 110 回触媒討論会、2012 年 09 月 25 日、九州大学伊都キャンパス (福岡県)
- ④ 佐野泰三、グラファイト状窒化炭素 (g-C₃N₄) による可視光照射下での光触媒 NO_x 酸化機構、日本化学会第 92 年会、2012 年 3 月 27 日、慶應大学日吉キャンパス (神奈川県)
- ⑤ 佐野泰三、PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF GRAPHITIC CARBON NITRIDE (g-C₃N₄) EXFOLIATED BY ALKALINE HYDROTHERMAL TREATMENT、EuropaCatX、2011 年 8 月 30 日、グラスゴー大学 (グラスゴー、英国)

[図書] (計 1 件)

- ① 図解入門よく分かる最新光触媒の基本と仕組み (全 272 ページ)、指宿堯嗣編、秀和システム、2012 年

[その他]

ホームページ等

- ① 空気浄化に適したグラファイト状窒化炭素、http://www.aist.go.jp/aist_j/research/patent/2012/01_2/index.html
- ② 可視光で働く光触媒～グラファイト状窒化炭素、http://unit.aist.go.jp/emtech-ri/ci/research_result/green/green_06.pdf
- ③ 室内空気浄化用の新規光触媒「グラファイト状窒化炭素」、http://unit.aist.go.jp/emtech-ri/ci/event/20121026/text/op08_shi.pdf

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐野 泰三 (SANNO TAIZO)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・主任研究員

研究者番号：30357165