

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：34406

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760553

研究課題名(和文) 構造規制されたカーボンナイトライドを用いた光機能性材料の創出

研究課題名(英文) Photo-functional materials with ordered structure by carbon nitride

研究代表者

東本 慎也 (HIGASHIMOTO, SHINYA)

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号：70368140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円、(間接経費) 810,000円

研究成果の概要(和文)：炭素と窒素の元素から構成される高分子カーボンナイトライド担持TiO₂光触媒(CN/TiO₂)は、二酸化チタン上でのシアヌル酸の熱分解によって、高表面積な光触媒の創出に成功した。CN/TiO₂光触媒上での、可視光の照射によってグリセリン水溶液からの水素発生について検討した。CN/TiO₂光触媒は、白金を助触媒に用いて水素生成に対する光触媒活性を示すことがわかった。また、UV-Vis, FT-IR, XPSなど各種分光学的、光電気化学的測定および量子化学計算を駆使することで、高分散に存在するmelem/melon構造が、光活性種として働き、光触媒作用のメカニズムを分子レベルで解明した。

研究成果の概要(英文)：The visible-light responsive TiO₂ photocatalyst was synthesized by the thermal-pyrolysis of organic compounds such as cyanuric acid with TiO₂ under N₂ atmosphere at 673 K for 3h. It was found that the TiO₂ surface is modified with carbon and nitrogen species such as carbodiimide, nitrile and melem/melon structures (carbon nitride polymers: CNP). The CN/TiO₂ photocatalyst was applied to hydrogen production from glycerine aqueous solutions under visible light irradiation. The origin of the visible-light response for the CN/TiO₂ as well as the reaction mechanism was characterized by XPS, FT-IR, electrochemical measurements and DFT calculations, and it was confirmed that highly dispersed CNP linked to the TiO₂ surface play a significant role in the effective charge separation for the visible-light responsive photocatalytic reactions.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：光触媒 カーボンナイトライド 可視光 水素製造

1. 研究開始当初の背景

光エネルギーを利用した、揮発性有害物質(VOC)の光分解反応、水をプロトン源としたソーラー水素の製造、そして新奇な光有機合成反応を引き起こす半導体光触媒が開発されている。特に、太陽光に含まれる可視光に効率よく応答する光触媒反応系の構築が重要課題である。

近年、窒素ドーパ型二酸化チタン(N-TiO₂)は、可視光に反応できる有望な光触媒として見出されている。我々は、アンモニア水溶液中でのチタンアルコキシドの加水分解によってN-TiO₂を合成した。光電気化学的な手法を駆使することで、窒素種に基づくドナー準位が、TiO₂の価電子帯の上端約0.7 eV付近に存在しており、そこからの可視光励起によって伝導帯へと電子注入されることを見出した。しかしながら、この方法で作製したN-TiO₂では、窒素種がTiO₂バルク内に存在することから、伝導帯下端に欠陥サイトに基づく電子トラップサイトが、再結合中心として多量に生成してしまう。結果として、アルコールなどの犠牲剤の存在下でさえも水素生成がほとんど観測されない。

一方、高分子無機材料として炭素と窒素から構成されるカーボンナノライドが光触媒として働き、可視光の照射下で、水の光分解反応に対して高い光触媒活性を示すことが東京大学の堂免氏らのグループによって報告されている。しかしながら、カーボンナノライドを光触媒として利用した研究例は非常に少ない。

2. 研究の目的

本申請課題では、パイロリシス法によりゼオライトを鋳型として、シアヌル酸などを用いて、マイクロ細孔またはメソ細孔を有するCとNの元素を含む、高表面積カーボンナノライド(CN)を合成することを目的とした。それらを用いて、可視光照射によるVOCの分解除去、バイオマスからの水素製造および選

択的有機変換反応へ応用できると考えた。しかしながら、ゼオライトを含むカーボンナノライドの合成では、シリコンナノライド(SiC)が生成してしまい、純粋なCN合成の成功には至っておらず、反応活性についても、バルクのカーボンナノライドと比べて、著しい反応活性の向上は見られなかった。そこで、TiO₂を担体として用いて、カーボンナノライド担持二酸化チタン(CN/TiO₂)光触媒を合成した。バイオディーゼル(BDF)燃料の製造時に発生するグリセリンの有効利用を見据え、CN/TiO₂光触媒上でのグリセリン水溶液からの水素製造における触媒作用の解明を行った。

3. 研究の方法

シアヌル酸を353 Kにて蒸留水に溶かし、TiO₂(ST-01、石原産業)を含浸、蒸発乾固させ、その後、窒素気流中にて673 Kの温度で3 h焼成することでCN/TiO₂光触媒を合成した。シアヌル酸以外にも有機分子(メラミン、尿素、ジシアノジアミドなど)を用いて、同様に光触媒を合成した。C、Nの担持量の異なる各種光触媒をx-CN/TiO₂(x:CとNの合計の質量パーセント)と表記する。これら光触媒の構造解析には、元素分析、BET、UV-Vis、XPS、FT-IR、TEMおよびSEM測定を行った。

光触媒の活性は、青色LEDランプ(λ_{\max} = 460 nm ; 25000 Lux)を用いて、助触媒として白金イオン(TiO₂に対して0.5 wt%のPt)共存下、1.0 Mのグリセリン水溶液からの水素生成反応を行った。H₂の発生量は、GC-TCDを用いて定量分析を行った。また、見かけ上の量子収率(ϕ)は、 $\phi = 100 \times (2 \times \text{生成した水素の物質質量}) / (\text{照射した光子数})$ で求めた。

4. 研究成果

異なる仕込み量のシアヌル酸とTiO₂との熱パイロリシス反応によって、CN/TiO₂光触媒を合成した。合成された光触媒のC、Nの担

持量および BET 表面積を表 1 に示す。光触媒に含まれる炭素と窒素の担持量(C+N/ wt%)が 0.43~11.6 wt%に増加し、また、元素比(N/C)は担持量を増加していくごとに 0.62 ~ 1.56 wt%へと変化していくことがわかった。一方、TiO₂ の非共存下でシアヌル酸を縮合重合したとき、カーボンナイトライド (CN) の N/C 比は 1.66 となり、melem/melon 構造を有する CN の理論値 (1.67) とほぼ一致することがわかった。一方、表面積は担持量が増加するにしたがい、表面積が増大していき、1.3-CN/TiO₂ 光触媒がもっとも高い表面積 (228 m²/g) を有することがわかった。さらに、1.3 wt%よりも担持量を増加させると、11.6wt%では 179.6 m²/g、CN 単体ではわずか 5 m²/g 程度の比表面積となり、TiO₂ 表面上に CN を担持することで、高表面積を有する CN/TiO₂ 光触媒の合成に成功した。

表 1 各種 CN/TiO₂ 光触媒に含まれる C, N の担持量および BET 表面積

光触媒	元素分析			表面積 m ² g ⁻¹
	C %	N %	N/C	
0.43-CN/TiO ₂	0.25	0.18	0.62	168.7
1.0-CN/TiO ₂	0.49	0.51	0.89	220.6
1.3-CN/TiO ₂	0.53	0.78	1.26	228.3
3.0-CN/TiO ₂	1.25	1.78	1.22	226.6
7.45-CN/TiO ₂	3.19	4.26	1.14	207.5
11.6-CN/TiO ₂	4.12	7.52	1.56	179.6
CN	33.00	64.09	1.66	4.8

図 1 に各種光触媒の TEM 写真を示す。TiO₂ 単体の TEM 写真から、粒子サイズは 50 nm 程度であることがわかった。一方、有機物で表面修飾した CN/TiO₂ では、粒子サイズは 5 ~ 10 nm 程度であることがわかった。このことは、上述した表面積の結果と矛盾することなく、表面を有機物で修飾することで、TiO₂ の粒子サイズの増加を抑えられることがわかった。1.3-CN/TiO₂ の写真には、CN 単体によ

る薄い膜の構造体が観測されない。一方、11.6-CN/TiO₂ では、CN により TiO₂ が覆われている様子が観測された。以上の結果を纏めると、担持量が少ない CN/TiO₂ の場合、TiO₂ の表面が高分散状態の CN 種によって覆われており、一方、担持量が多い場合では、ポリマー状の CN 種が TiO₂ 表面を覆っていることが明らかとなった。

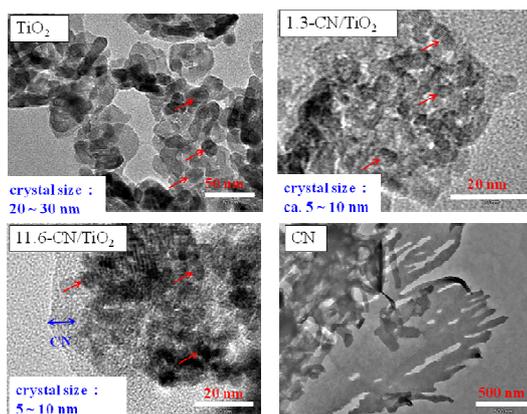


図 1 各種光触媒の TEM 写真 (TiO₂ 単体, 1.3-CN/TiO₂, 11.6-CN/TiO₂, CN 単体)

図 2 には、各種光触媒の FT-IR スペクトルを示す。CN/TiO₂ 光触媒の FT-IR スペクトルは、TiO₂ では見られない 1100 ~1700, 2050 および 2200 cm⁻¹ に特徴的な IR バンドが観測された。これらの IR バンドのピーク強度は、担持量が増大するに従い、大きくなっていくことがわかった。既報によると、1327, 1462, 1560 そして 1620 cm⁻¹ はヘテロ原子環 (s-トリアジン環) による IR バンドであり、また、1250 と 1327 cm⁻¹ は、melem/melon 環の C-N(-C)-C または C-NH-C ユニットによる IR バンドと帰属され、CN 構造の特徴的な IR バンドとして報告されている。2050 および 2200 cm⁻¹ 付近の吸収スペクトルは、カルボジイミド (-N=C=N-) およびニトリル (N≡C-) の伸縮振動に帰属された。TiO₂ 単体では、3713 cm⁻¹ および 3680 cm⁻¹ 付近に、それぞれ、末端 OH 基およびブリッジ OH 基に帰属されるにピークが観測される。一方、1.3-CN/TiO₂ や 3.0-CN/TiO₂ では、これら表面水酸基の量が著

しく減少していることがわかる。つまり、TiO₂の表面水酸基と有機化合物とが反応することで、-N=C=N-、N≡C-種および melem/melon 構造が TiO₂ 表面上に形成されることが示唆された。CN/TiO₂ 光触媒は、CN の担持量が少ない場合は、カルボジイミド(-N=C=N-)およびニトリル(-C≡N)構造が主に TiO₂ 表面上に形成され、さらに担持量が多くなると、tri-s-triazine 環が連結した melem/melon 構造の濃度が増加することが、示唆された。図 3 にカルボジイミド、ニトリルそして melem/melon 環 (CN) 構造が TiO₂ 上に形成していく様子を示す。

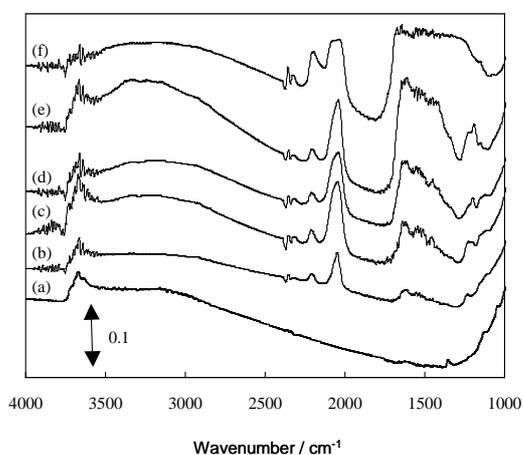


図 2 各種 CN/TiO₂ 光触媒の IR スペクトル。
(a) 0.4-CN/TiO₂, (b) 1.0-CN/TiO₂, (c) 1.3-CN/TiO₂, (d) 3.0-CN/TiO₂, (e) 7.5-CN/TiO₂, (f) 11.6-CN/TiO₂

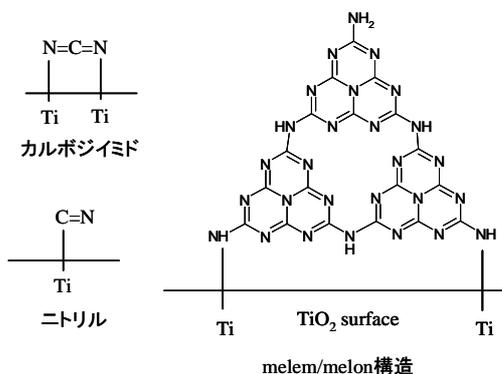


図 3 TiO₂ 上へ担持された CN 種の推定構造

UV-Vis 吸収スペクトルから、CN 単体は 2.8 eV のバンドギャップを有するのに対し、1.3-CN-TiO₂ は 3.1 eV のバンドギャップおよ

び TiO₂ 単体では観測されない約 2.4 eV のサブバンドを有することがわかった。このような CN/TiO₂ 光触媒は、シアヌル酸以外の N 種を含む各種有機化合物（シアナミド、メラミン、尿素、ジシアノジアミド）と TiO₂ との熱パイロリシス反応によっても合成できることを明らかにした。

図 4 には、CN の担持量を変化させたときの各種 CN/TiO₂ 光触媒上でのグリセリン水溶液からの水素生成量を示す。TiO₂ 光触媒上では水素生成が観測されなかったのに対し、CN の担持量が増加していくにしたがって、反応活性が増大し、特に、1.3-CN/TiO₂ 光触媒上では、CN 単体に比べて約 100 倍高い光触媒活性を示すことがわかった。さらに、担持量が増加していくと、活性は著しく低下した。これらの活性は、光触媒の表面積の大きさに関連性があり、表面積の大きい 1.3-CN/TiO₂ 光触媒は、反応活性が最も高く、さらに担持量を増やすと、表面積は下がり、反応活性が低下することがわかった。また、1.3-CN/TiO₂ 光触媒に単色光を照射したときの水素生成に対する量子収率のプロットは、CN 単体の吸収スペクトルの立ち上がりとよく一致していることがわかった。したがって CN/TiO₂ 光触媒上に担持された CN が水素生成反応の光活性種として働くことが明らかになった。

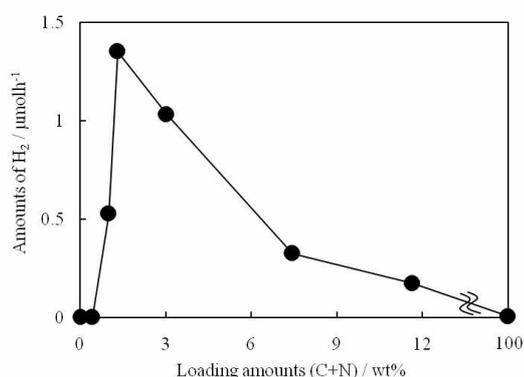


図 4 各種光触媒上での可視光照射下でのグリセリン水溶液からの水素生成反応

図 5 には、各種光触媒を電極に固定化し各波

長の光を照射したときの開放状態での電位変化を示す。TiO₂光電極に可視光を照射した場合には電位応答がなく、紫外光の照射によってのみ、 E が-0.13 V vs. SHE (標準水素電極電位)までシフトする。このシフトは、グリセリンの酸化反応により正孔が消費され、一方、生成した電子が伝導帯近傍に蓄積されたことによるフェルミ準位の変化を示す。CN単体は、光照射によって、わずかの電位シフトしか示さず、真性半導体と見なすことができる。一方、1.3-CN/TiO₂光触媒に可視光 ($\lambda > 450$ nm)を照射すると、 E が -0 V vs. SHE 付近までシフトすることから、TiO₂とCNとの界面で効率よく電荷分離が起こることが示唆された。

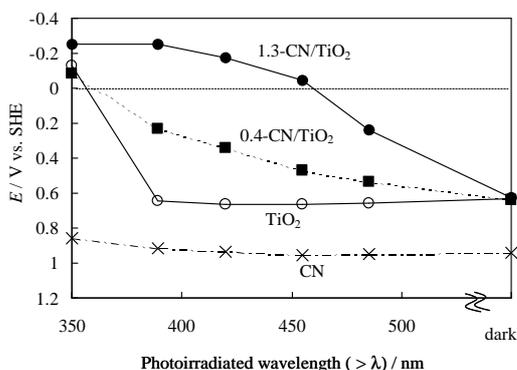


図 5 各種光触媒を光電極としたときのグリセリン水溶液中での電位変化

図 6 には、CN/TiO₂光触媒におけるバンドギャップ、およびグリセリン水溶液中での電位変化を示す。2.8 eV 以上の光エネルギーを照射すると、CN のバンドギャップ励起により、生成する正孔がグリセリンを光酸化し、酸化生成物を与える。一方、伝導帯近傍に励起された電子は Pt のほうに移り、その上でプロトンが還元され、H₂が生成すると考えられる。光電気化学測定を駆使することで、可視光応答性の起源となる活性種の同定、および光触媒の反応機構について考察を行った。水素生成反応に関与する光触媒活性の起源は、TiO₂表面に結合している-N=C=N-, -C≡N および melem/melon が複合化した構造体のバ

ンドギャップ励起 ($E > 2.8$ eV) に起因していることがわかった。

以上、CN/TiO₂光触媒は、可視光応答型光触媒として十分に機能すること、さらに各種分光学的および光電気化学的測定を駆使することで、光活性種の構造の同定および光酸化反応や光還元反応のメカニズムを分子レベルで解明した。

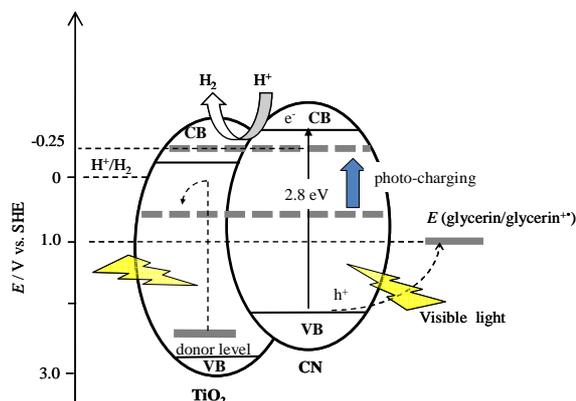


図 6 1.3-CN/TiO₂光触媒上でのグリセリン水溶液からの水素生成におけるエネルギーダイアグラム

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① S. Higashimoto, R. Shirai, Y. Osano, M. Azuma, H. Ohue, Y. Sakata, H. Kobayashi, "Influence of metal ions on the photocatalytic activity: Selective oxidation of benzyl alcohol on iron (III) ion-modified TiO₂ using visible light", *J. Catal.*, **311**, 137-143 (2014). DOI: 10.1016/j.jcat.2013.11.013 査読有
- ② S. Muraoka, Y. Kiyohara, H. Ohue, S. Higashimoto, "A CO₂ sensor using a quartz crystal microbalance coated with a sensitive membrane," *Electronics and Communications in Japan*, **97**, 20-23 (2014). DOI: 10.1002/ecj.11601 査読有
- ③ S. Higashimoto, Y. Hatada, M. Azuma, Y. Sakata, H. Kobayashi, Selective photocatalytic oxidation of benzyl amine by O₂ into N-benzylidenebenzylamine on TiO₂ using visible light, *Curr. Org. Chem.*, **17**, 2374-2381 (2013). DOI: 10.2174/13852728113179990052 査読有
- ④ S. Muraoka, Y. Kiyohara, H. Oue, S. Higashimoto, "CO₂ sensor using quartz crystal microbalance coated with sensitive membrane", *IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines*, **133**, 20-25 (2013).

- DOI: 10.1541/ieejsmas.133.20 査読有
- ⑤ S. Higashimoto, Y. Tanaka, R. Ishikawa, S. Hasegawa, M. Azuma, H. Ohue, Y. Sakata, "Selective dehydrogenation of aromatic alcohols photocatalyzed by Pd-deposited CdS-TiO₂ in aqueous solution using visible light", *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 400-403 (2013). DOI: 10.1039/C2CY20607B 査読有
- ⑥ S. Higashimoto, K. Kawamoto, H. Hirai, M. Azuma, A. Ebrahimi, M. Matsuoka, M. Takahashi, "Fabrication of CdS nanotubes assisted by the template-free electrochemical synthesis method and their photo-electrochemical application", *Electrochem. Commun.*, **20**, 36-39 (2012). DOI: 10.1016/j.elecom.2012.03.046 査読有
- ⑦ S. Higashimoto, S. Okada, M. Azuma, H. Ohue, T. Terai, Y. Sakata, "Characteristics of the charge transfer surface complex on titanium (IV) dioxide for the visible light induced chemo-selective oxidation of benzyl alcohol", *RSC Adv.*, **2**, 669-676 (2012). DOI: 10.1039/C1RA00417D 査読有

[学会発表] (計 14 件)

- ① 仲井雄太、東本慎也、東正志、大植弘義、CdS/TiO₂ 光触媒と可視光を利用したベンジルアルコールとニトロベンゼンからのワンポットイミン合成、日本エネルギー学会関西支部第 58 回研究発表会、石油学会関西支部第 22 回研究発表会、2013/12/06、近畿大学東大阪キャンパス
- ② 勝浦健太、東本慎也、東正志、大植弘義、CdS/Pt/TiO₂ 光触媒上での可視光照射下での芳香族アルコール溶液またはグリセリン水溶液からの水素生成反応、日本エネルギー学会関西支部第 58 回研究発表会、石油学会関西支部第 22 回研究発表会、2013/12/06、近畿大学東大阪キャンパス
- ③ 川西龍也、東本慎也、東正志、カーボンナイトライド修飾二酸化チタン光触媒を用いたグリセリンをプロトン源とした水素生成およびニトロベンゼンの光還元反応、第 6 回触媒表面化学研究発表会、2013/11/01、関西大学吹田キャンパス
- ④ 勝浦健太、東本慎也、東正志、CdS 担持 Pt/TiO₂ 光触媒を用いた可視光照射下での芳香族アルコール溶液からの水素生成反応、第 6 回触媒表面化学研究発表会、2013/11/01、関西大学吹田キャンパス
- ⑤ 四間隆基、東本慎也、東正志、TiO₂ 光触媒を用いた可視光照射下でのベンジルアミンの選択的酸化反応：各種金属イオンの担持効果、第 6 回触媒表面化学研究発表会、2013/11/01、関西大学吹田キャンパス
- ⑥ 仲井雄太、東本慎也、東正志、CdS 担持 TiO₂ 光触媒上での芳香族アルコールとニトロベンゼンからのワンポットイミン合成における反応機構の検討、第 6 回触媒表面化学研究発表会、2013/11/01、関西大学吹田キャンパス
- ⑦ 東本慎也、乾成樹、東正志、コロイド法による CIS/TiO₂ 薄膜の作製と太陽電池への応用、2013 年電気化学会秋季大会、2013/9/28、東京工業大学
- ⑧ 仲井雄太、東本慎也、東正志、CdS/TiO₂ 光触媒と可視光を利用したベンジルアルコールとニトロベンゼンからのワンポットイミン合成、第 112 回触媒討論会、2013/09/18、秋田大学
- ⑨ 東本慎也、可視光と光触媒を利用した芳香族アルコール選択変換反応、第 7 回触媒道場、2013/9/6、ニュー砂丘荘
- ⑩ 小林久芳、東本慎也、アナターゼ(101)表面におけるベンジルアルコールの選択的光酸化反応に関する DFT 計算、第 111 回触媒討論会、2013/3/25、関西大学千里山キャンパス
- ⑪ 疋田晃志、東本慎也、酒多喜久、カーボンナイトライド担持窒素ドープ型二酸化チタン光触媒上でのグリセリンからの水素生成反応、日本化学会第 93 春季年会、2013/3/22、立命館大学びわこ・くさつキャンパス
- ⑫ 東本慎也、乾成樹、東正志、湿式法による CIS/TiO₂ 薄膜の作製と太陽電池への応用、日本化学会第 93 春季年会、2013/3/22、立命館大学びわこ・くさつキャンパス
- ⑬ 疋田晃志、東本慎也、酒多喜久、東正志、大植弘義、可視光応答型二酸化チタン光触媒を用いたバイオマス資源からの水素生成反応、第 110 回触媒討論会、2012/9/25、九州大学伊都キャンパス
- ⑭ 東本慎也、二酸化チタンと可視光を利用する芳香族アルコール選択変換反応、第 110 回触媒討論会、2012/9/24、九州大学伊都キャンパス

[図書] (計 1 件)

- ① 東本慎也、松岡雅也、オーム社、ベーシックマスター 物理化学 (第 14 章 担当)、321-340 (2012)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東本 慎也 (HIGASHIMOTO SHINYA)
大阪工業大学・工学部・准教授
研究者番号：70368140