

# 塩基処理による グラファイト状窒化炭素の光触媒的 水素生成活性の向上に関する研究

平成 27 年度  
三重大学大学院 工学研究科  
博士前期課程 分子素材工学専攻  
生物機能工学講座 414M338  
研究領域 F: 先進物質・先進材料  
分析環境化学研究室

舘 裕介

# 目次

第1章 序論	
1-1 地球環境と水素エネルギー	1
1-2 水素生成法	3
1-3 燃料電池	7
1-4 半導体光触媒	11
1-5 本研究の目的	13
第2章 実験	
2-1 使用機器	15
2-2 実験試薬	16
2-3 実験手順	17
2-3-1 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> の調製方法	17
2-3-2 塩基処理 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> の調製方法	18
2-3-3 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> による水素生成	19
2-3-4 実験装置	21
第3章 結果と考察	
3-1 水素生成実験	23
3-1-1 水素生成に対する焼成温度と塩基処理の影響	23
3-1-2 水素生成に対する溶液の pH の影響	25
3-1-3 水素生成に対する触媒原料の影響	27
3-1-4 水素生成における触媒の再利用性	29
3-2 特性評価	31
3-2-1 XRD 測定	31
3-2-2 SEM 測定	36
3-2-3 TEM 測定	41
3-2-4 DRS 測定	46
3-2-5 PL 測定	55
3-2-6 XPS 測定	60
3-2-7 FT-IR 測定	77
3-2-8 BET 測定	82
第4章 結論	97
参考文献	98
謝辞	99

# 第 1 章 序論

## 第1章 序論

### 1-1 地球環境と水素エネルギー

近年になって、先進国の高度な経済活動に伴い石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料の使用量が増大し、これによる都市の大気汚染、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ による酸性雨、酸性霧及び二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )による地球の温暖化などの問題が大きく取り上げられている。特に、地球の温暖化問題については、大気中の  $\text{CO}_2$  濃度の上昇が最大の原因と考えられており、化石燃料に起因するエネルギーの消費と密接な関係がある。年間に使用する石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料中の炭素量は数 10 億トンと言われており、それに伴い  $\text{CO}_2$  が生成され大気中に放出され、現在のその濃度は 398 ppm である。これが地球の温暖化に繋がっている。現在、 $\text{CO}_2$  放出量は地球のもつ処理能力をもはるかに超え、 $\text{CO}_2$  の濃度は上昇している。今世紀後半には大量かつ長期的に放出される  $\text{CO}_2$  の濃度は現在の濃度の 2 倍となり、地球の年平均気温が 2~3°C 上昇するものと予測されている。このような地球の温暖化に伴い、極氷や氷河の融解によって、海面が 1~2 m 上昇し、日本海岸では 26% の砂浜が失われるなどかなり大きな気象変動が予想される。この問題は、化石燃料を使用する限り解決できず、長期的な地球規模での対策が必要とされている。

2009 年 12 月に第 15 回気候変動枠組条約締約国会議(COP15)がデンマーク・コペンハーゲンで開催され、世界各国は  $\text{CO}_2$  削減に対して国際的な枠組みと積極的な  $\text{CO}_2$  の削減目標を掲げたコペンハーゲン合意が承認された。この会議で各国は、2020 年までの温室効果ガスの削減目標値を掲げた。主な国別削減目標の内訳(1990 年比)は欧州連合(EU)20~30%、米国 3%、日本 25%、ロシア 20~25%、オーストラリア 24%である。日本における 2007 年度の二酸化炭素など温室効果ガスの排出量は、 $\text{CO}_2$  換算で約 13 億 7400 万トンである。この値は、前年度に比べて 2.4% 増え、京都議定書の削減目標の基準である 1990 年の総排出量を 9.0% 上回っており、2020 年の  $\text{CO}_2$  排出量を 1990 年比で 25% 削減するという国際的な目標を果たすのは、困難な状況となっている。

$\text{CO}_2$  の排出量を削減し、地球温暖化を防ぐためには、当面  $\text{CO}_2$  排出の少ないエネルギー源への転換をはかるとともに、産業分野はもとより、各家庭においても個人一人一人が生活の中でのエネルギーの無駄を省き、省エネルギーに努める工夫に取り組む必要がある。また一方で、環境に優しい新しいエネルギーを早急に導入していく必要がある。新たに求められるクリーンなエネルギーとして、再生可能な太陽光、風力、地熱、海洋、水力などの自然エネルギーと、近年注目されてきた水素エネルギーが挙げられる。

水素は、地球上で無限に存在する水や水素を含む有機化合物を原料とし、様々な産業発展のために広く利用され、太陽光、風力、地熱、海洋、水力などの自然エネルギーから得られた電力を用いて水の電気分解により得ることができる。

また、水素は、いかなる過程の燃焼においても容易にもとの水に戻り、自然環境の循環作

用になんら妨げにならないクリーンなエネルギーである。将来的には、水素はエネルギー媒体としてクリーンエネルギーの開発と環境問題の解決に重要な役割を担うものとして期待されており、水素エネルギー社会が到来すると考えられている。

近年、水素エネルギー社会の実現に向けて、特に関心が高まり、研究開発されている分野の中に燃料電池がある。燃料電池は、電気化学エネルギーを熱エネルギーに変換することなく、直接、電気エネルギーとして取り出せるため、発電効率が低い。燃料電池の種類にもよるが、すでに **40～50%**の発電効率は達成されている。これは大規模火力発電と同程度であり、現在、さらなる効率向上を目指した研究開発が進められている。燃料電池の場合には、規模や出力によらず高いエネルギー効率が実現できる特徴がある。特に、省エネルギー効果が大きいのは運輸部門におけるエネルギー消費である。従来のガソリン車の場合、エネルギー効率は **15%**程度である。さらに、原油の掘削、精製、輸送などもプロセスにおけるエネルギー消費も考慮したトータルエネルギー効率はこれよりも若干低くなる。一方、燃料電池自動車のトータルエネルギー効率は、燃料の種類や製造方法に依存するが、ガソリン車の **2** 倍から **3** 倍程度向上すると見られている。また、家庭用や業務用の分散電源として定置式燃料電池システムを用いる場合には、電気とともに熱を供給するコージェネレーションシステムが想定されており、電気と熱を合計するとエネルギー効率は **80%**程度にも達し、民生部門における省エネルギー効果が期待されている。

このような優れた要素をもつ水素を、水と太陽光による自然サイクルのように、どのようにして地球環境に優しいエネルギーサイクル及びシステムとして組み立てるか、また、どのように貯蔵・輸送・供給をするのかが、今後の課題とされている。現在、国内外では、水素エネルギー利用システムに関する要素技術について積極的に研究開発が進められている。燃料電池自動車など水素利用技術の進展とともに確実に水素の需要が増加の傾向を辿る水素エネルギー時代に向けて、今後、これら個々の要素技術を連携させた、地球規模での水素エネルギーシステムが構築されることが期待されている。

## 1-2 水素生成法

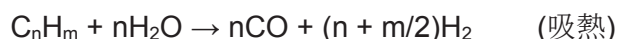
水素エネルギーは燃料電池との組み合わせにより、地球温暖化を防止する最も有望な次世代燃料として期待されている。今後、水素エネルギーシステムが普及していくと、当然、水素の需要も増加する。この需要を満たす量の水素をどのように製造していくかが、水素エネルギーシステムの普及にとって大きな課題であり、またその方式は水素エネルギーシステム導入の効用を大きく左右すると考えられている。

水素の製造方式は多様であり、原料、プロセス、場所などさまざまな観点からの分類が可能である。現在、実用化されているのは、化石資源の改質と水の電気分解である。また、化石資源を用いない方法は、二酸化炭素排出や化石資源消費が実質的にゼロとなる反面、技術開発やコスト面で課題があり、実用化に向けた研究開発が進められている。以下に、Ⅰ．化石資源改質として水蒸気改質、部分酸化、自己熱改質、Ⅱ．化石資源を用いない方法として水の電気分解、水の熱分解、バイオマス転換、水の光分解、Ⅲ．オンサイト水素製造と副生水素利用としてオンサイトでの水素製造、副生水素の利用の順に各水素製造法について説明する。

### Ⅰ．化石資源からの水素製造

#### ■ 水蒸気改質法

天然ガス、ナフサなどの炭素資源を高温・触媒存在下で水蒸気と反応させ水素と一酸化炭素の合成ガス（改質ガス）を得る方法である。炭化水素と水蒸気の主反応は以下のガス化反応で表すことができる。



水蒸気改質法は、改質ガス中の水素存在比が高く、メタンやナフサなど軽質の炭化水素を原料とする水素製造に適しているが、一方で、ガス化反応は吸熱反応であるため、多量の投入エネルギーを必要とし、触媒劣化や炭素析出などの問題から、炭化水素原料への適用は困難であると考えられている。

#### ■ 部分酸化法

触媒を必要としないため、原料中の不純物による制約がほとんどなく、軽質の炭化水素のみならず、石炭や重質油なども原料とし用いることができる方法である。欠点としては、合成ガス中の  $\text{H}_2/\text{CO}$  比が水蒸気改質法に比べ低いこと、反応温度が非常に高く、反応炉材料が高価になることが考えられている。

### ■ 自己熱改質法

水蒸気改質反応を発熱反応である部分酸化反応とともに一つの反応器内部で進行させ、熱的に自立させる方法である。

## II. 化石資源を用いない水素製造

### ■ 水の電気分解

水に電流を流して水素を発生する方法で、主な工業的水電解法には、アルカリ水電解法、固体高分子電解質水電解法、高温水蒸気電解法がある。

#### ・アルカリ水電解法

電解質として **25%程度**の **KOH** 水溶液を用いる方法で、生成される水素の純度が高いので外販用として用いられている。装置の構造はシンプルであるが、エネルギー効率が低く、電力料金が水素製造コストに影響する問題がある。

#### ・固体高分子電解法

イオン交換膜を隔膜および電解質として用い、その両側に電極を接合し、純水を電解する方法である。この方法は、電流密度やエネルギー効率が高く、装置のコンパクト化が可能であり、商業化に向けた研究開発が進められている。また、一方で、イオン交換膜や白金族触媒の価格が高いことが課題となっている。

#### ・高温水蒸気電解法

酸化物固体電解質を用い、**900～1100℃**で水蒸気の電気分解を行う方法である。水電解に必要な電気エネルギーの一部を熱エネルギーで補い、電力のコストを下げることを目的としている。

### ■ 水の熱分解

新しい水素製造方法の一つで、熱エネルギーを用いて水を分解し水素と酸素を製造する方法である。水を直接に熱分解するためには **2500℃**以上の高温を必要とするため、プラントの構築は非現実的である。しかし、いくつかの熱化学反応を組み合わせることにより、**1000℃**以下の温度領域で水を分解し、水素を取り出すことが可能な熱化学サイクルが多数提案されている。

### ■ バイオマスからの水素製造

バイオマスを大別すると、植物などを栽培する生産系バイオマスと農林水産業の廃棄物あるいは都市廃棄物などの未利用資源系バイオマスがあり、これらに由来するバイオエネルギーを利用し、水素を製造する方法である。

### ■ 水の光分解

半導体光触媒を用いて、太陽光エネルギーにより、水を分解し水素を生成する方法である。現在、光合成によって水から水素を生成する光合成微生物を介して水素を生成する光生物的水素生産の可能性についても検討されており、光合成微生物の開発には遺伝子工学的手法も適用されている。しかし、生産に関わる投入エネルギーが高く現実性に乏しく、実用化には微生物の水素生成能を大幅に向上させることが不可欠である。

現在われわれが利用しているエネルギー源は、石油、石炭天然ガスである。これらの化石燃料以外には、巨大な一次エネルギー源として、原子力、水力、太陽エネルギーがあるが、原子力については  $U^{235}$  の資源が少なすぎることと、安全性が確立していないことから将来的な展望には乏しい。また水力は限られた国においてしか得られない。残るは太陽エネルギーだけであり、安全性などの点でも非常に優れている。太陽の放射しているエネルギーは  $3.8 \times 10^{26} \text{ Js}^{-1}$  であるが、地球にはその 22 億分の 1 が到達しているにすぎない。しかしそれでも 1 年間に  $5.5 \times 10^{24} \text{ J}$  の太陽エネルギーを受け取り、これは現在人類が 1 年間に消費している全エネルギーの 1 万倍に相当する。

将来的に太陽光のエネルギーが利用可能な半導体光触媒を用いた水素生成法は、エネルギー的な観点から見ると、最も有望な水素生成技術であるといえる。

## Ⅲ. オンサイト水素製造と副生水素利用

### ■ オンサイトでの水素製造

定置式燃料電池システムや燃料電池自動車に改質器を設置して、水素を製造する方法である。オンサイトでの改質の燃料としては、自動車の場合にはメタノールやガソリン、定置式燃料電池の場合には都市ガスや灯油が主として考えられている。しかし、規模が小さいことやメンテナンスの必要性、水素の輸送・貯蔵・供給に関する技術の問題がある。



#### ■ 副生水素の利用

製鉄業でのコークス製造プロセス、塩素や苛性ソーダの生産のための食塩電解プロセス、石油化学プロセスなどでは水素が副生している。これらの水素を有効利用し、短中期的な水素需要の相当部分を満たす試みの方法。

このように、水素製造に関しては、何から、どのように、どこで製造するのかがポイントとなる。水素は、水、化石資源および化石資源起源の液体燃料、バイオマス、廃棄物などさまざまな原料から作ることができ、実用段階から基礎研究段階のものまで、多様な製造プロセスが開発されている。水素製造は、水素の製造から貯蔵・輸送を経て利用に至る連鎖の起点に位置しており、今後の貯蔵・輸送・利用技術も含めた技術開発、燃料電池システムの普及などに応じて決定されていくと考えられる。

### 1-3 燃料電池

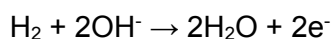
燃料電池は、乾電池などの一次電池や鉛蓄電池などの二次電池とは異なり、水素などの燃料と酸素などの酸化剤を供給し続けることで継続的に電力を取り出すことができる。また、熱機関を用いる通常の発電システムと異なり、化学エネルギーから電気エネルギーへの変換途上で熱エネルギーや運動エネルギーという形態を経ないため、熱機関特有のカルノー効率に依存しないので発電効率が高くシステム規模の大小にあまり影響されず、騒音や振動も少ない。そのため、ノートパソコン、携帯電話などの携帯機器から、自動車、民生用・産業用コジェネレーション、発電所まで多様な用途・規模をカバーするエネルギー源として期待されている。

燃料電池には様々な燃料が用いられるが、主として水の電気分解の逆反応である  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  によって電力を取り出す場合が多い。用いられる電気化学反応、電解質の種類などによって燃料電池はいくつかのタイプに分けられる。以下に、アルカリ型燃料電池、固体高分子型燃料電池、直接メタノール型燃料電池、リン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、固体酸化物型燃料電池、バイオ燃料電池の説明をする。

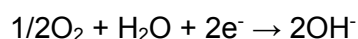
#### ■ アルカリ型燃料電池(AFC)

水酸化物イオンをイオン伝導体とし、アルカリ電解液を電極間のセパレートにしみこませてセルを構成する燃料電池である。最近では、固体高分子型燃料電池と同様、高分子膜を用いるタイプも報告されている。最も構造が簡単であり、アルカリ雰囲気での使用であることから、ニッケル酸化物などの安価な電極触媒を使用することができること、常温で液体電解質を用いることからセル構成も単純にできるため、信頼性が高く、現在宇宙用途などに実用化されている燃料電池である。一方、空気を酸化剤として用いると電解液が二酸化炭素を吸収して劣化するため、純度の高い酸素を酸化剤として用いる必要がある。原燃料として純度の高い水素が用いられる。電池反応は以下のようである。

- ・ 燃料極反応



- ・ 空気極反応



- ・ 全電池反応



## ■ 固体高分子型燃料電池(PEFC)

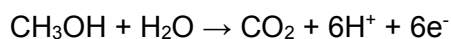
イオン伝導性を有する高分子膜を電解質として用いる燃料電池のことである。固体高分子膜は、燃料極で生成したプロトンを実空気極へと移動する働きを持つ。現在では、プロトン伝導性の高さと安定性から、主にナフイオンなどのスルホン酸基を持ったフッ素系ポリマーが用いられることが多い。燃料に水分を含ませる必要があるため、0℃以下、または 100℃以上での使用が困難であるというのが欠点である。そのため、無加湿・中高温条件において使用可能な高分子膜の開発が急務である。燃料極はカーボンブラック担体上に白金触媒、あるいはルテニウム-白金合金を担持したものが用いられる。空気極はカーボンブラック担体上に白金を担持したものが用いられる。

源燃料として水素、天然ガス、ガソリン、石炭、メタノールなどが使用できるが、水素以外は燃料を改質して水素を生成させる必要がある。また、電極触媒として用いられている白金は一酸化炭素で容易に被毒され、すぐに活性を失ってしまうため、燃料中の一酸化炭素が 10 ppm 以下であるという条件がつく。電池反応はアルカリ型燃料電池と同じ反応である。

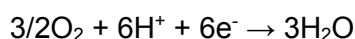
## ■ 直接メタノール型燃料電池(DMFC)

固体高分子型燃料電池の一種で、燃料として水素の代わりにメタノール水溶液を供給し、空気極では酸化還元反応が起こる。

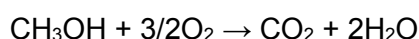
- ・燃料極反応



- ・空気極反応



- ・全電池反応



固体高分子型燃料電池と比較して水素を製造する改質器や変成器のような補機や大きく重い水素タンクを必要としないので小型・軽量化が可能である。このため、携帯電話やノートパソコンといったモバイル機器用の電源として期待される。しかし、メタノールが水と一緒に燃料極側から電解質膜を通過して空気極側に浸透してしまう「クロスオーバー」と呼ばれる現象が起き、空気極の電位低下を引き起こす。このためメタノール透過性が低くかつプロトン伝導率が高い電解質膜の開発が強く望まれている。

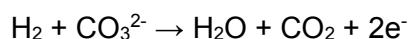
### ■ リン酸型燃料電池(PAFC)

電解質としてリン酸を用いる。動作温度は **200℃**程度で、発電効率は、約 **40%LHV** である。源燃料としては水素、天然ガス、ガソリン、メタノールなどを使用できるが、固体高分子型燃料電池と同様に白金を触媒としているため、燃料中に一酸化炭素が存在すると触媒の白金が劣化する。電池反応はアルカリ型燃料電池と同様である。

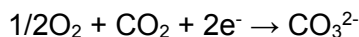
### ■ 熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)

プロトンの代わりに炭酸イオン( $\text{CO}_3^{2-}$ )を用い、熔融した炭酸塩を電解質として用いる。そのため、水素に限らず天然ガスや石炭ガスを源燃料とすることが可能である。動作温度は **600℃~700℃**程度。発電効率は約 **45%LHV** である。白金触媒を用いないため固体高分子型燃料電池やリン酸型燃料電池と異なり一酸化炭素による被毒の心配がなく、排熱の利用にも有利である。熔融炭酸塩型燃料電池は炭酸イオンが電池反応に介在し、空気極側の二酸化炭素と酸素が選択的に燃料極側に移動・蓄積するため燃料極側排ガスの二酸化炭素濃度は **80%**程度に達する。この性質を利用し、熔融炭酸塩型燃料電池で二酸化炭素の回収を行うことが試みられている。電池反応は以下のようである。

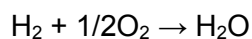
・燃料極反応



・空気極反応



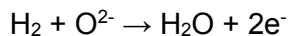
・全電池反応



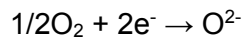
## ■ 固体酸化物型燃料電池(SOFC)

動作温度は 700~1000℃程度で熔融炭酸塩型燃料電池よりも高く、排熱の利用は更に有利であるが、高耐熱の材料が必要となる。また、起動停止時間も長くなりがちである。電解質として酸化物イオンの透過性が高い安定化ジルコニアやランタン・ガリウムのペロブスカイト酸化物などのイオン伝導性セラミックスを用いており、空気極で生成した酸化物イオンが電解質を透過し、燃料極で反応することによりエネルギーを発生させている。

- ・燃料極反応



- ・空気極反応



- ・全電池反応



そのため、水素だけではなく天然ガスや石炭ガスなども源燃料として用いることが可能である。発電効率は 37.5%LHV である。内部改質方式であり、改質器は不要とされる。触媒も特に必要ない。電極材としては導電性セラミックスを用いる。

## ■ バイオ燃料電池

食物からエネルギーを取り出す生体システムを応用した燃料電池のことである。生体触媒の働きにより糖분을分解し、電気エネルギーを取り出す。環境の変化に対しても安定して働く強力な酵素が不可欠であり、研究開発では、酵素の寿命を延ばすことが課題となっている。実用化では、血液中の糖分を利用する体内埋め込み型ペースメーカーの開発、ノートパソコンや携帯機器の電源などへの応用が期待される。その他、光合成による植物の生体システムを応用した「太陽光バイオ燃料電池」の研究開発が行われている。

以上のように多くの燃料電池において、水素が必要であることが分かる。将来的にこれらの燃料電池の開発が進み、実用化されるようになると、燃料電池の燃料になる水素の需要は劇的に増大すると考えられる。

## 1-4 半導体光触媒

### (Ⅰ) 光触媒について

光触媒は、光エネルギーを化学的エネルギーに変える光化学変換や、光を用いた合成化学、環境汚染物質の除去処理などの分野で重要度を高めつつある。その代表例は、生命エネルギーの源である自然界の光合成反応のほか、学問・応用の分野では、半導体を用いた光化学、増感剤など、注目されている領域が広い。

触媒の条件は、(1)反応速度を高めたり、通常は起こりにくい反応を起こるようにしたりする、(2)自身は分解せずに繰り返し作用する、である。光触媒は、熱力学的に可能な反応系となることはもちろん、熱力学的には不可能な反応も光の助けを借りて可能にすることが特徴であり、通常の触媒の定義だけでは納まらない。つまり、光触媒は、反応の活性化エネルギーを低くする場合だけでなく、光励起により反応性の高い電子(または正孔)を生ずること、または、光励起により不安定な状態をつくり出すことにより、暗時で熱力学的に起こらないような反応を可能にする。

### (Ⅱ) 光触媒反応のメカニズム

光触媒は、光励起した光触媒が反応基質に作用して反応が起こる。バンドギャップエネルギーよりも大きなエネルギーの光を照射すると価電子帯の電子が伝導帯に光励起されて、伝導帯には自由電子が価電子帯には正孔が生成し、これがそれぞれ還元反応と酸化反応を起こすことができれば光触媒反応が進行する。このとき電子と正孔が再結合してしまうと反応は起こらないが、これらを分離するメカニズムが半導体表面に存在する。

### (Ⅲ) $\text{TiO}_2$ 半導体について

光触媒としてさまざまな半導体が検討されているが、その中でも  $\text{TiO}_2$  は優れた光触媒と考えられている。 $\text{TiO}_2$  は、常温常圧の通常の使用条件で酸、アルカリ、水、有機溶剤に溶解せず、フッ化水素、塩素、硫化水素など反応性の強いガスとも反応しない、きわめて安定な物質であり、光触媒として耐久性に優れ、経済性、安定性、実用性などで多くの利点を持っている。また、 $\text{TiO}_2$  は n 型半導体で、正方晶系であるルチル型、アナターゼ型、斜方晶系であるブルッカイト型の 3 種類の結晶構造を持っており、このうち、一般的なものはルチル型とアナターゼ型であり、水の光分解に対する活性は、アナターゼの方が一般に高く、その差は等倍に及ぶ。ルチルのバンド幅は 3.0 eV であるのに対し、アナターゼのバンド幅は 3.2 eV であり、その分だけアナターゼの伝導帯位置が負になって水素生成に有利になると考えられる。 $\text{TiO}_2$  電極上での光触媒的水解離の最初の報告は本田と藤嶋により 1972 年に報告され、太陽光照射下での光触媒として半導体を用いる水解離による水素生成は、太陽エネルギーの化学エネルギーへの効率的な変換のための理想的な過程を実証した。しかし、 $\text{TiO}_2$  半導体は幅広いバンドギャップのため可視光に応答しない。太陽光は、紫外光よりも可視光のほうが多くを占めるため、近年では多くの研究が、より効率的に太陽光源の利点を得るために

可視光応答性光触媒の開発に焦点を当てている。

(IV) グラファイト状窒化炭素( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )について

$\text{g-C}_3\text{N}_4$  は、メラミンや尿素などの窒素を含む有機化合物を加熱することで安価に得られることから、非金属系光触媒として注目されている。現在、代表的な光触媒として  $\text{TiO}_2$  が使用されているが、紫外光を必要とするため屋内では十分な効果が得られない。その点  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  は、可視光応答性があり、室内光を利用した光触媒的水素生成が期待できる。

## 1-5 本研究の目的

前述から、石油、石炭、天然ガスなどの化石資源から水素を製造する技術はほぼ確立されていることが分かった。しかし、温暖化などの地球環境破壊の問題を考えると、水素エネルギー利用時の生成物である水、再生可能な原料であるバイオマスなどから水素を生成する技術が期待されている。水からは電気分解により水素を製造することができるが、既存の電気エネルギーを使用するのではエネルギーを生み出すことにならず、むしろマイナスと考えられ、太陽光など新しいクリーンなエネルギーを用いた系での水素生成法の構築が望まれている。

そこで本研究では、将来的に太陽光エネルギーの利用が可能な、半導体光触媒を用いた安価で簡便な水素生成法を検討した。

半導体光触媒には、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  を用いた。

また、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  へ塩基処理を施すことで、水溶液からの光触媒的な水素生成効率を向上させることを目的とした。

さらに、反応溶液の pH の最適化を行った。



## 第 2 章 実験

## 第 2 章実験

### 2-1 使用機器

Xe ランプ	MAX-303	朝日分光(株)
マグネティックスターラー	HS-360H	アズワン(株)
分析天秤	AUT220	SHIMADZU
マイクロシリンジ	MS-GANO25	ITO Co.
メノウ乳鉢		アズワン(株)
ガスクロマトグラム (Thermal Conductivity Detector, TCD)	GC320	ジーエルサイエンス(株)
分析対象	H <sub>2</sub>	
カラム充填剤	Molecular Sieve 5 A	Mesh 60-80
TCD ブリッジ電流	80 mA	
カラム温度	50°C	
インジェクト温度	50°C	
キャリアーガス	Ar(99.9%)	
分析時間	8 min	
分析サンプル量	250 µL	
X 線解析装置	Ultima IV	RIGAKU
紫外可視分光光度計	UV 2450	SHIMADZU
走査型電子顕微鏡	S-4000	HITACHI
X 線光電子分光分析装置	PHI Quantera SXM	アルバックファイ(株)
分光蛍光光度計	RF-5300PC	SHIMADZU
透過型電子顕微鏡	H-7000	HITACHI
フーリエ変換型赤外線分光 装置	SPECTRUM 100	Perkin Elmer
BET	Belsorp II	BEL Japan, INC

## 2-2 実験試薬

尿素	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	ナカライテスク(株)
メラミン	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	Wako(株)
ヘキサクロロ白金酸(1000 ppm)	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	Wako(株)
トリエタノールアミン	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	キシダ化学(株)
窒素	$\text{N}_2$	川瀬産業(株)
蒸留水	$\text{H}_2\text{O}$	
水酸化ナトリウム	$\text{NaOH}$	ナカライテスク(株)
硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_4$	和光純薬工業(株)

## 2-3 実験手順

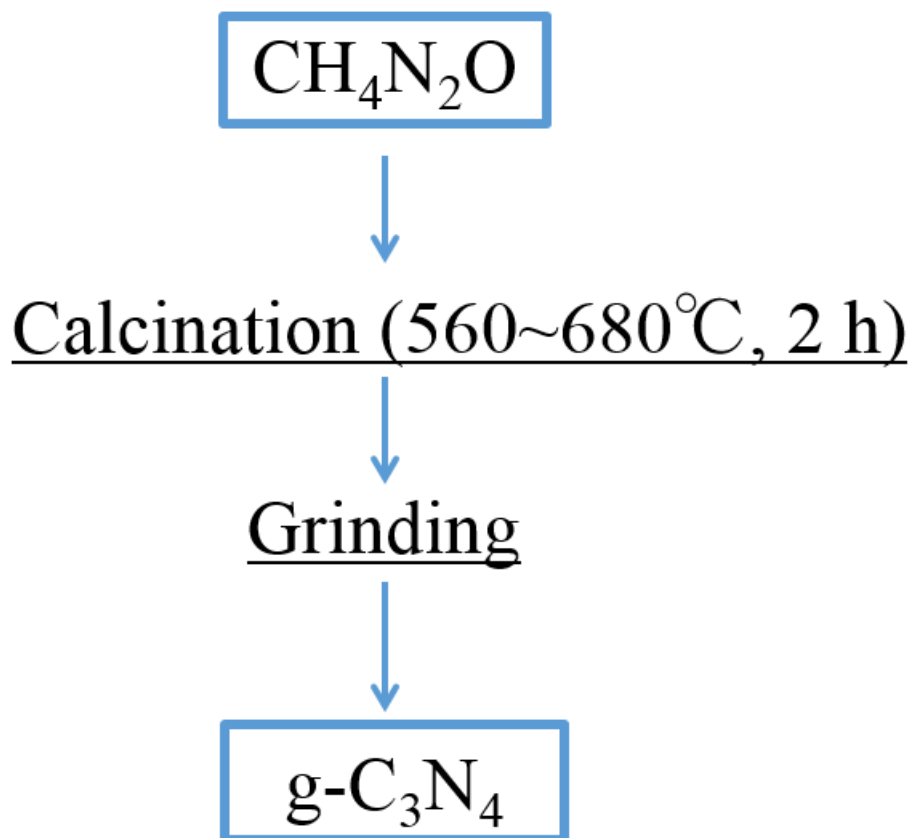
### 2-3-1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の調製方法

アルミナ製るつぼに尿素 3 g を入れ、アルミホイルでしっかりと封をしたうえにるつぼのふたをした。

尿素を入れたるつぼを電気炉の中に入れ、560, 580, 600, 620, 640, 660, 680℃の各温度でそれぞれ 2 時間焼成した。なお、この際の昇温速度は 10℃/min とした。

その後、焼成して得られた粉末をメノウ乳鉢で約 30 分間すり潰し、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光触媒を得た。

以下に、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の調製方法のフローチャートを示す。



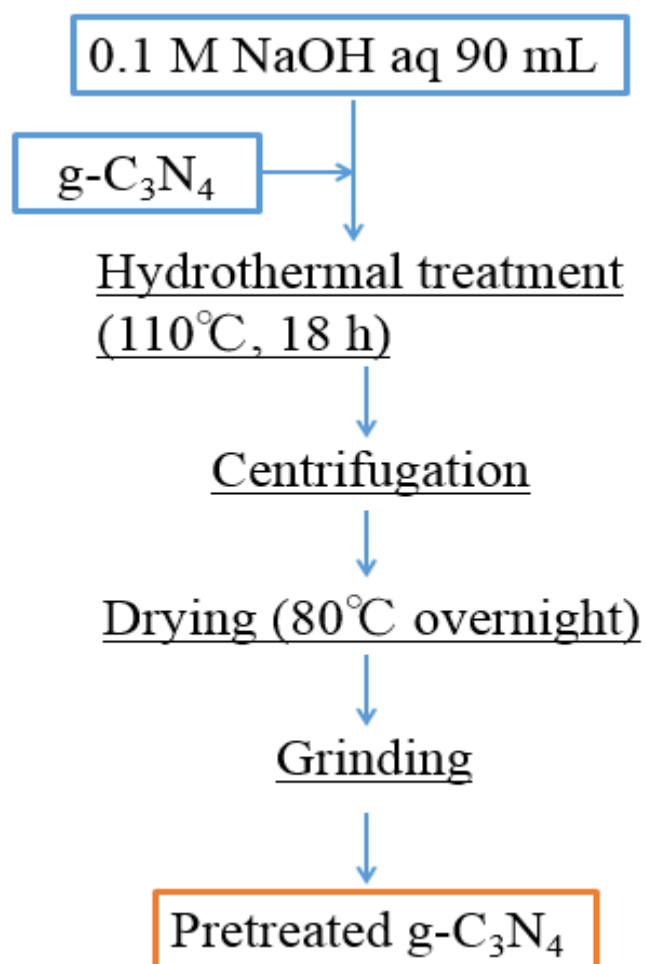
### 2-3-2 塩基処理 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の調製方法

テフロン製の容器に 0.1 M の NaOH 水溶液 90 mL を入れ、そこへ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 40 mg を加えた。

テフロン容器をオートクレーブに入れて、攪拌しながら 110°C で 18 時間水熱処理した。

その後、溶液を遠心分離にかけ、水で 3 回洗浄して塩基処理 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を得た。

以下に、塩基処理 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の調製方法のフローチャートを示す。尚、本稿では塩基処理を施したグラファイト状窒化炭素を pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と記す。



### 2-3-3 水素生成方法

シリコンラバーセプタムでセル上部を密閉し、Xe ランプを光源として、カットフィルターを用いて波長 420~800 nm の可視光を 6 時間照射した。

3 時間ごとに発生した水素をセル上部からマイクロシリンジを用いて抜き取り、ガスクロマトグラフィーを用いて測定した。

波長 400 nm におけるみかけの量子収率を以下の式を用いて計算した。

$$\begin{aligned} \text{QE}[\%] &= \frac{\text{number of reacted electrons}}{\text{number of incident photons}} \times 100 \\ &= \frac{\text{number of evolved H}_2\text{molecules} \times 2}{\text{number of incident photons}} \times 100 \end{aligned} \quad (2.3.3.1)$$

なお、照射面積 : 0.0016 m<sup>2</sup>

光子数 : 28.13 μmol / sec<sup>1</sup> m<sup>2</sup>

として計算した。

次式を用いて光触媒のバンドギャップを計算した。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.3.3.2)$$

ここで、 $\alpha$  は吸収係数

$h\nu$  は光子エネルギー

$E_g$  は直接バンドギャップ

$A$  は定数である。

伝導帯の電位を以下の式を用いて計算した。

$$E_{CB} = \chi - E^c - 1/2E_g \quad (2.3.3.3)$$

$E_{CB}$  は伝導帯下端の電位。

$\chi$  ; 半導体の電気陰性度であり、構成原子の絶対電気陰性度の幾何平均として表される。※単一原子の絶対電気陰性度は、原子内電子親和力と、第一イオン化エネルギーの算術平均として定義する。

$E^c$  ; 水素スケール上での自由電子エネルギーであり、~4.5 eV である。

$E_g$  ; バンドギャップである。

## 2-3-4 実験装置

Fig.2-3-4-1 に実験装置図を示す。

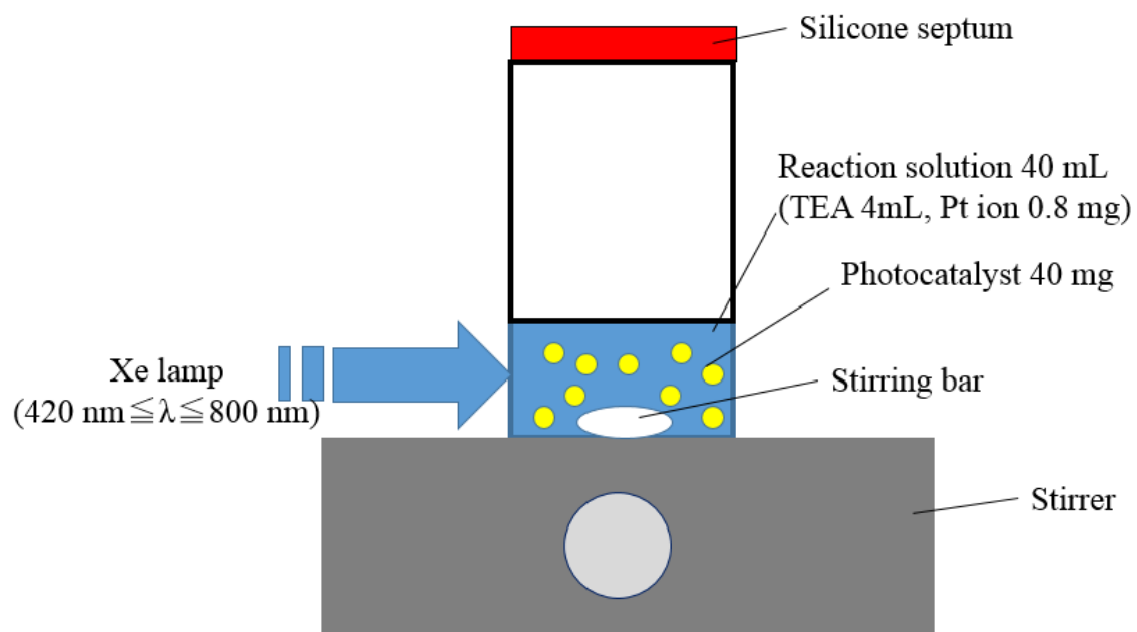


Fig. 2-3-4-1 Photoreactor for photocatalytic hydrogen production.



## 第3章 結果と考察

## 第3章 結果と考察

### 3-1 水素生成実験

#### 3-1-1 水素生成に対する焼成温度と塩基処理の影響

実験条件を Table 3-1-1-1 に示す。

**Table 3-1-1-1 Experimental conditions**

Photocatalyst	$\text{g-C}_3\text{N}_4$ (from urea) 40 mg
Medium	10 vol% TEA aqueous solution 40mL
Reactor	Pyrex glass vessel (volume: 125 mL)
Temperature	Room Temperature
Light source	Xe lamp (420~800 nm)
Irradiation time	6 hours
Analysis	Gas chromatography (TCD)

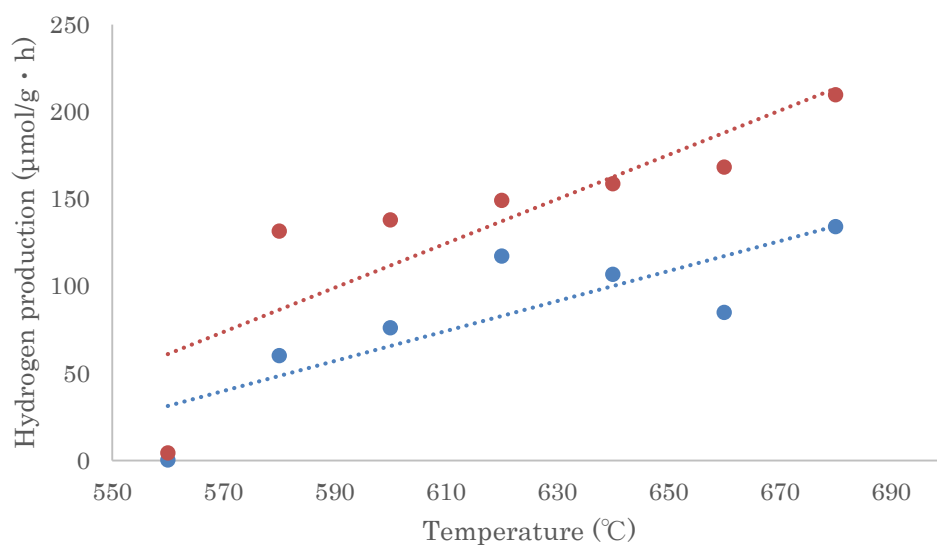
助触媒として Pt を用いた。

助触媒は反応系に入れて、水素生成と同時に光析出法を用いて 2wt%担持した。

水素生成量を Fig.3-1-1-1 に示す。

560℃で焼成した  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  を用いた場合では、ほとんど水素生成が確認できなかった。

580℃で焼成した  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  を用いた場合、処理前で  $60 \mu\text{mol/g} \cdot \text{h}$ 、 $131 \mu\text{mol/g} \cdot \text{h}$  の水素生成量となり、その後は焼成温度の上昇に伴って水素生成量も概ね増加傾向にあった。



**Fig.3-1-1-1. Photocatalytic H<sub>2</sub> production of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at various calcination temperatures.**

### 3-1-2 水素生成に対する溶液の pH の影響

実験条件を Table 3-1-1-2 に示す。

**Table 3-1-1-2 Experimental conditions**

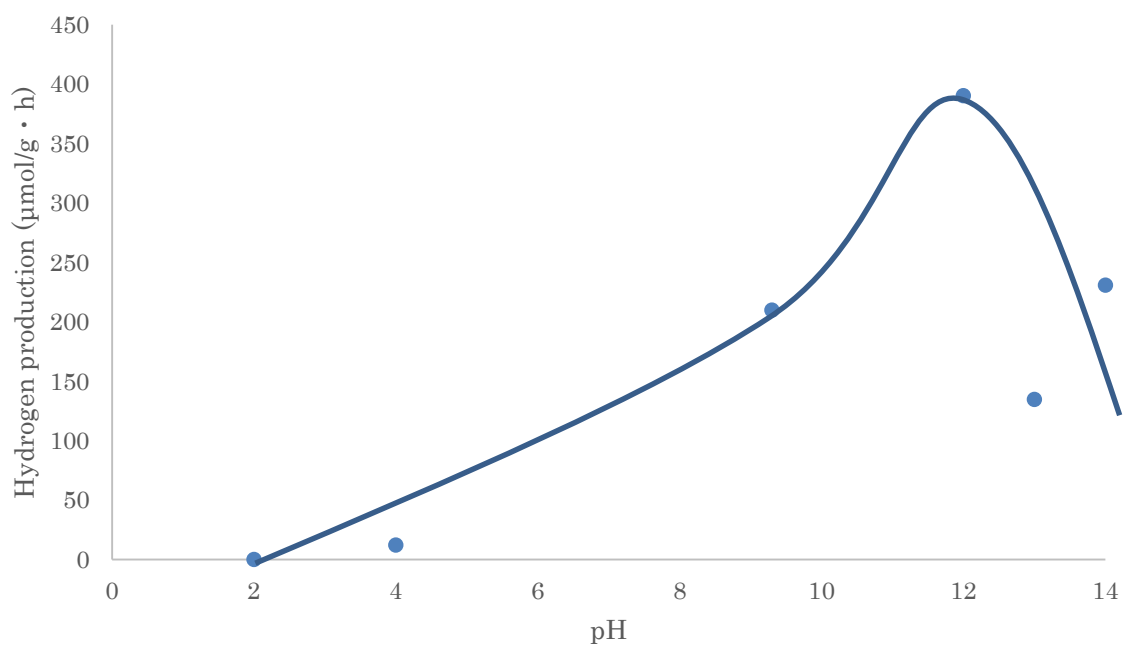
Photocatalyst	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (from urea) 40 mg
Medium	10 vol% TEA aqueous solution 40mL (pH3~14)
Reactor	Pyrex glass vessel (volume: 125 mL)
Temperature	Room Temperature
Light source	Xe lamp (420~800 nm)
Irradiation time	6hours
Analysis	Gas chromatography (TCD)

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を用いた水素生成に対する、溶液の pH の影響を Fig.3-1-2-1 に示す。

TEA 10 vol%、Pt 2 wt%を含む水溶液 40 mL は、pH9.3 を示した。

結果として、溶液の pH が 12 のときに水素生成量が最大となり、その値は約 390 $\mu$ mol/g · h であった。

なお、溶液の pH を 12 として、680℃で焼成し、塩基処理を施した g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を用いた場合の波長 400 nm の光を用いた水素生成におけるみかけの量子収率は、5.54 %であった。



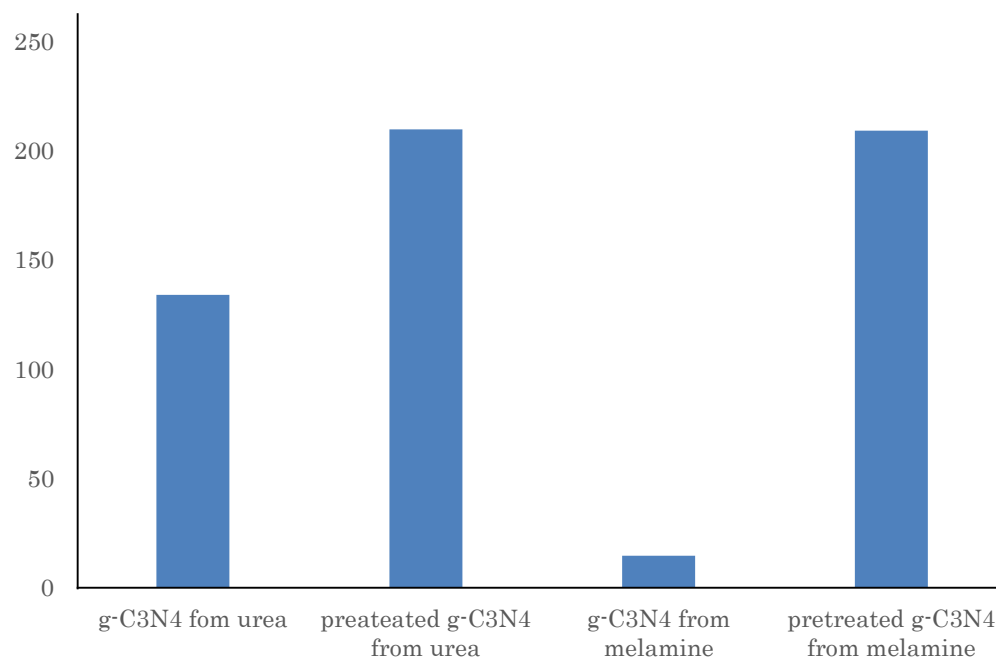
**Fig.3-1-2-1. Effect of pH on hydrogen production over pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from urea.**

### 3-1-3 水素生成に対する触媒原料の影響

Fig.3-1-3-1 に、を用いた水素生成に対する触媒原料の影響を示す。

塩基処理を行っていない  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  を用いた場合では、尿素原料が  $134 \mu\text{mol/g} \cdot \text{h}$  の水素生成量を示し、これはメラミン原料の  $14.7 \mu\text{mol/g} \cdot \text{h}$  の約 10 倍である。

また、塩基処理を施した  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  を用いた場合では、尿素原料が  $210 \mu\text{mol/g} \cdot \text{h}$ 、メラミン原料が  $209 \mu\text{mol/g} \cdot \text{h}$  となり、その差はほとんどなかった。



**Fig.3-1-3-1. Hydrogen evolution with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from urea and melamine.**

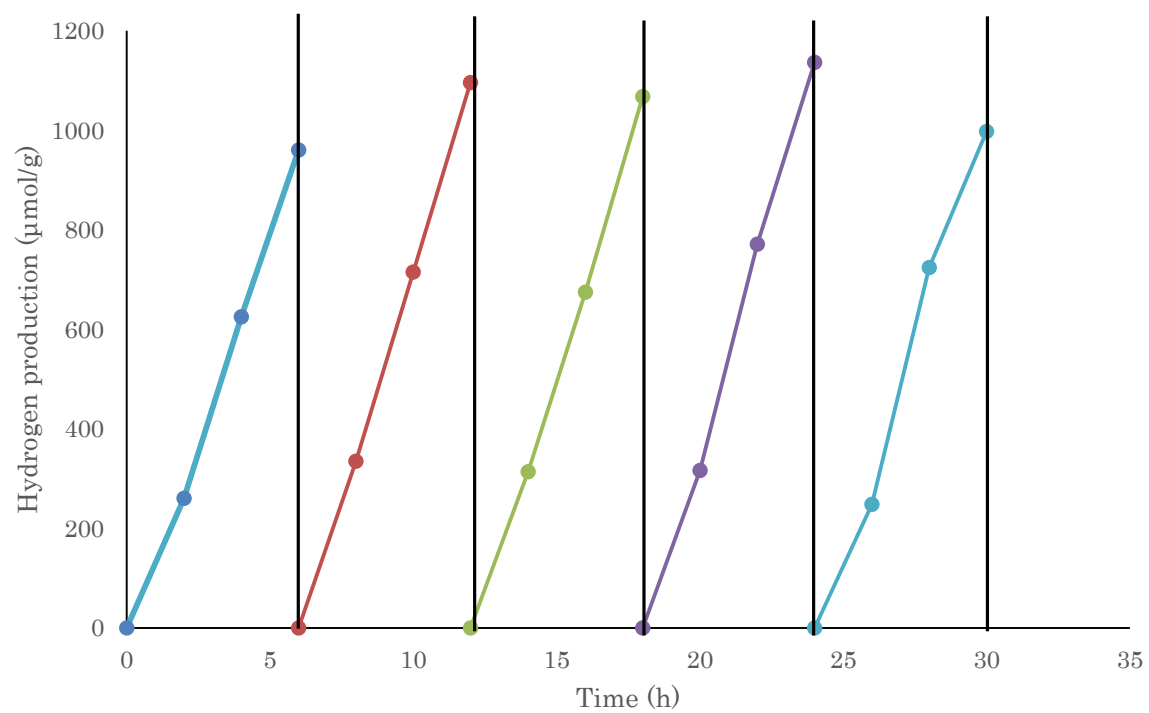
#### 3-1-4 水素生成における触媒の再利用性

Fig.3-1-4-1 に水素生成における触媒の再利用性を示す。この実験では、680℃で焼成し、塩基処理を施した尿素原料の  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  を用いた。

6 時間を 1 サイクルとして、6 時間ごとに窒素パージを行い、合計 30 時間同じ系を用いて水素生成実験を行った。

結果として、30 時間光照射後も触媒の水素生成活性の明らかな失活は確認できず、触媒の再利用性が示された。





## 3-2 特性評価

### 3-2-1 XRD 測定

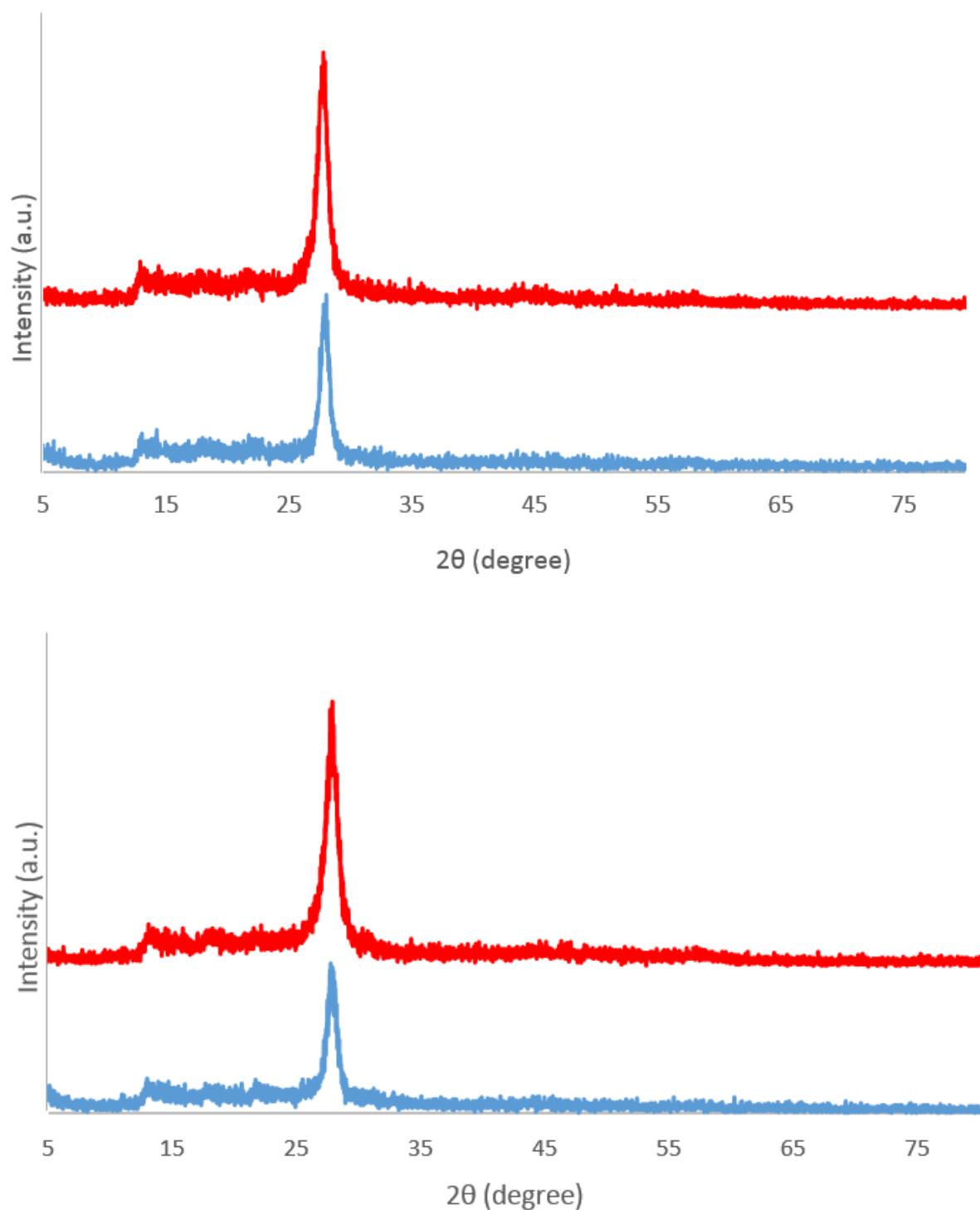
各触媒の XRD 測定の結果を Fig.3-2-1 示す。

どの試料においても、塩基処理による新たなピークの生成や消滅は確認されなかった。

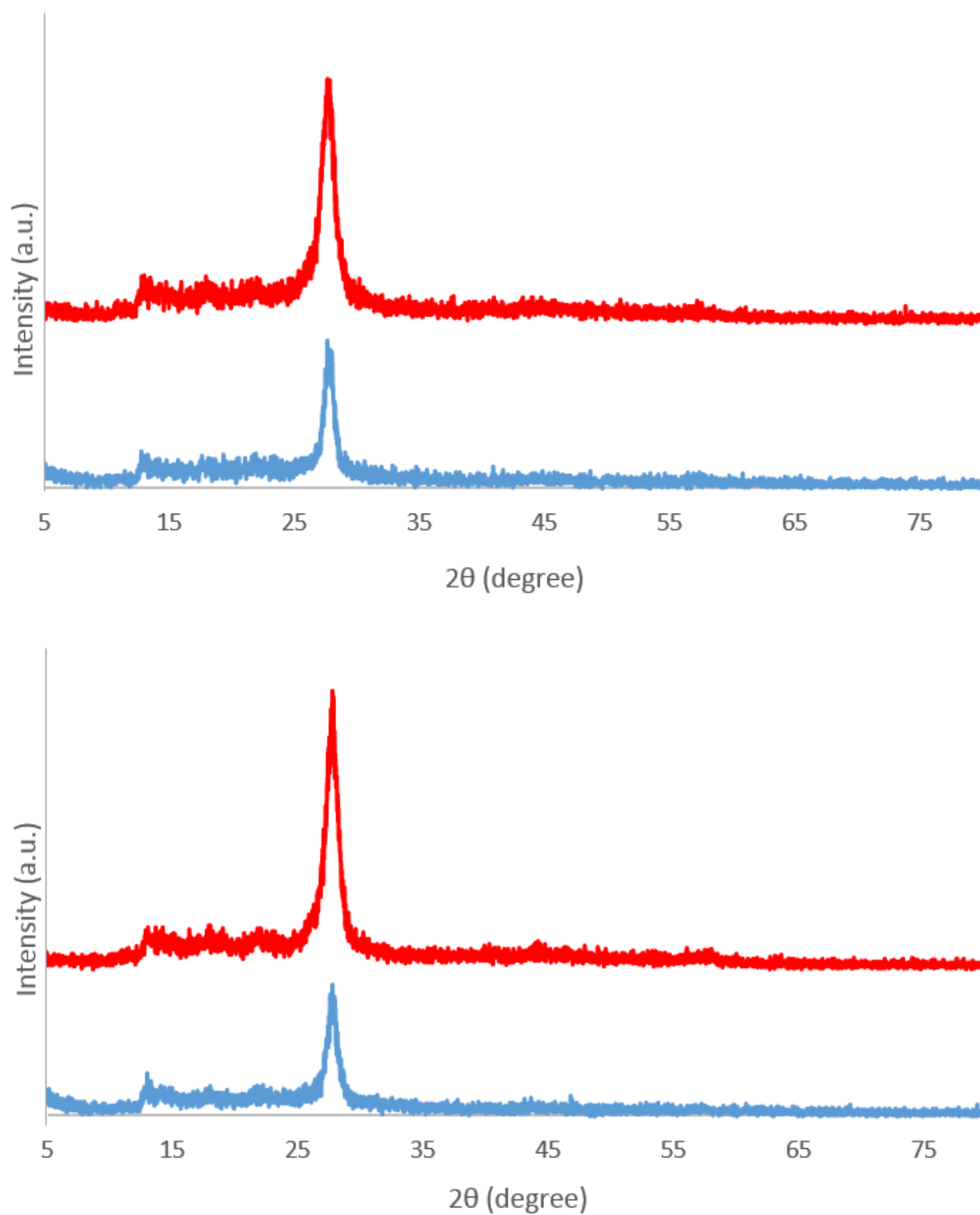
尿素原料の場合、塩基処理によって  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  の  $27^\circ$  付近のピーク強度が増加した。これは、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  の結晶性が向上することを意味する。

また、メラミン原料の場合は塩基処理によって XRD パターンの明らかな変化は確認できなかった。

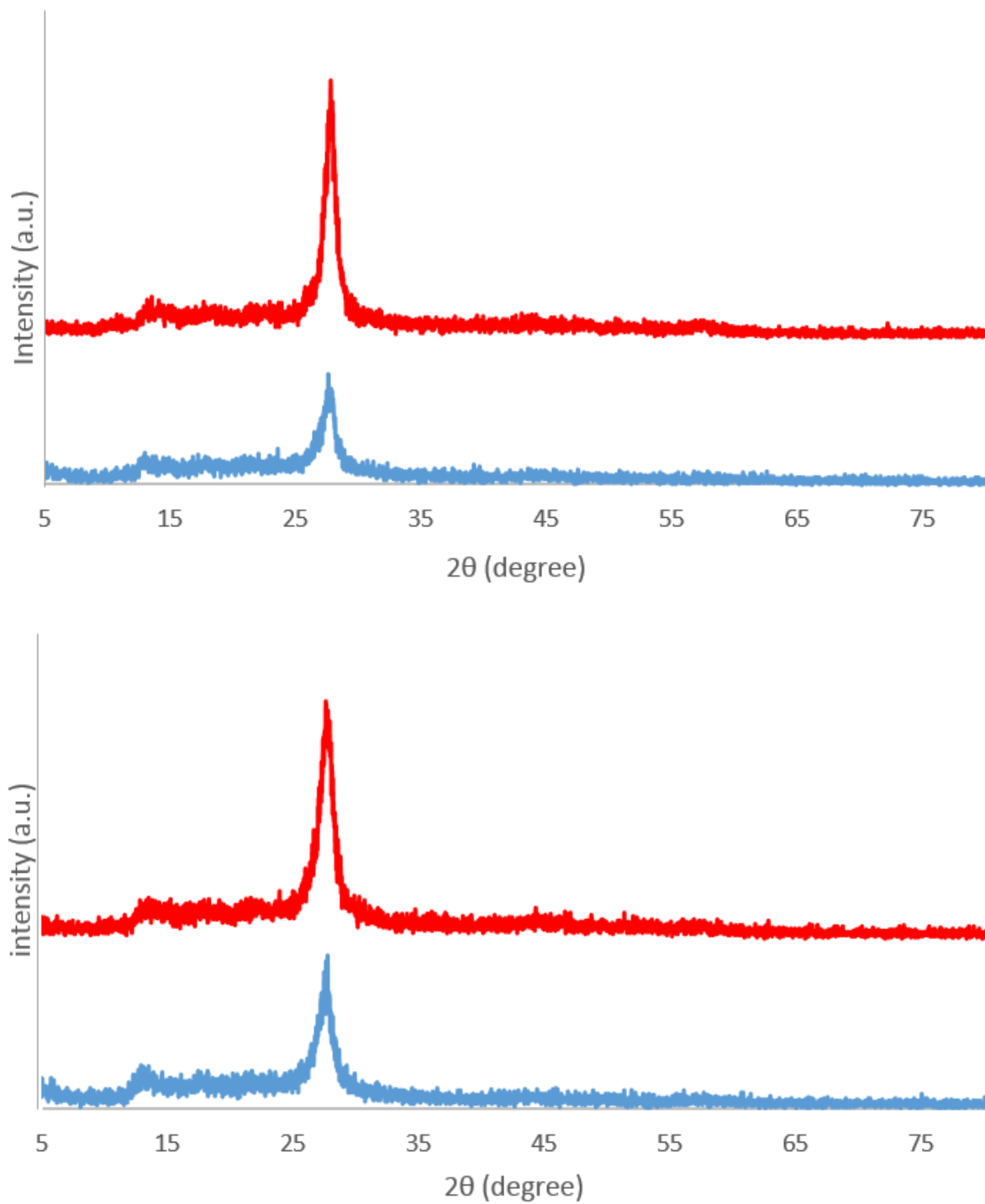
尿素原料とメラミン原料を比較すると、メラミン原料の方がピーク強度は大きなものであった。



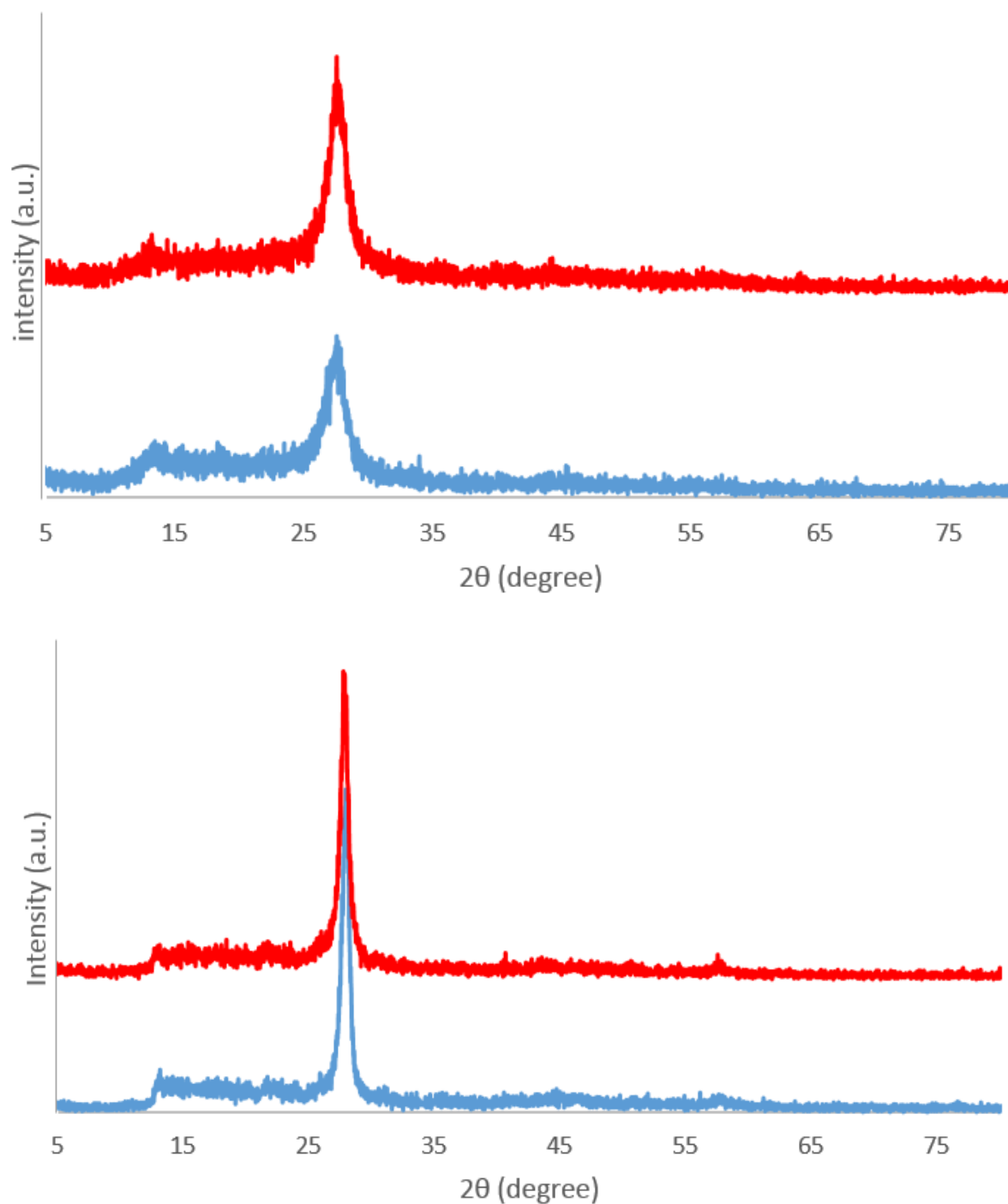
**Fig.3-2-1-1.** XRD patterns of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(red line) (from urea, heated at 680°C), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(red line) (from urea, heated at 660°C).



**Fig.3-2-1-1.** XRD patterns of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(red line) (from urea, heated at 640°C), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(red line) (from urea, heated at 620°C).



**Fig.3-2-1-1. XRD patterns of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(red line) (from urea, heated at 600°C), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(red line) (from urea, heated at 580°C).**



**Fig.3-2-1-1.** XRD patterns of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(red line) (from urea, heated at 560°C), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(red line) (from melamine, heated at 680°C).

### 3-2-2 SEM 測定

$\text{g-C}_3\text{N}_4$  の形態を確認するため、SEM の観察を行った。

触媒原料、焼成温度、塩基処理の有無などの違いによる  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  の粒子サイズの違いは確認できなかった。

表面形態を観察すると、尿素原料ではどの焼成温度においても塩基処理によって  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  粒子表面の凹凸が減少することがわかった。それとは対照的に、メラミン原料では塩基処理によって  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  粒子表面の凹凸が増加することが観測された。これは、後述する BET 測定の結果を裏付ける結果といえる。

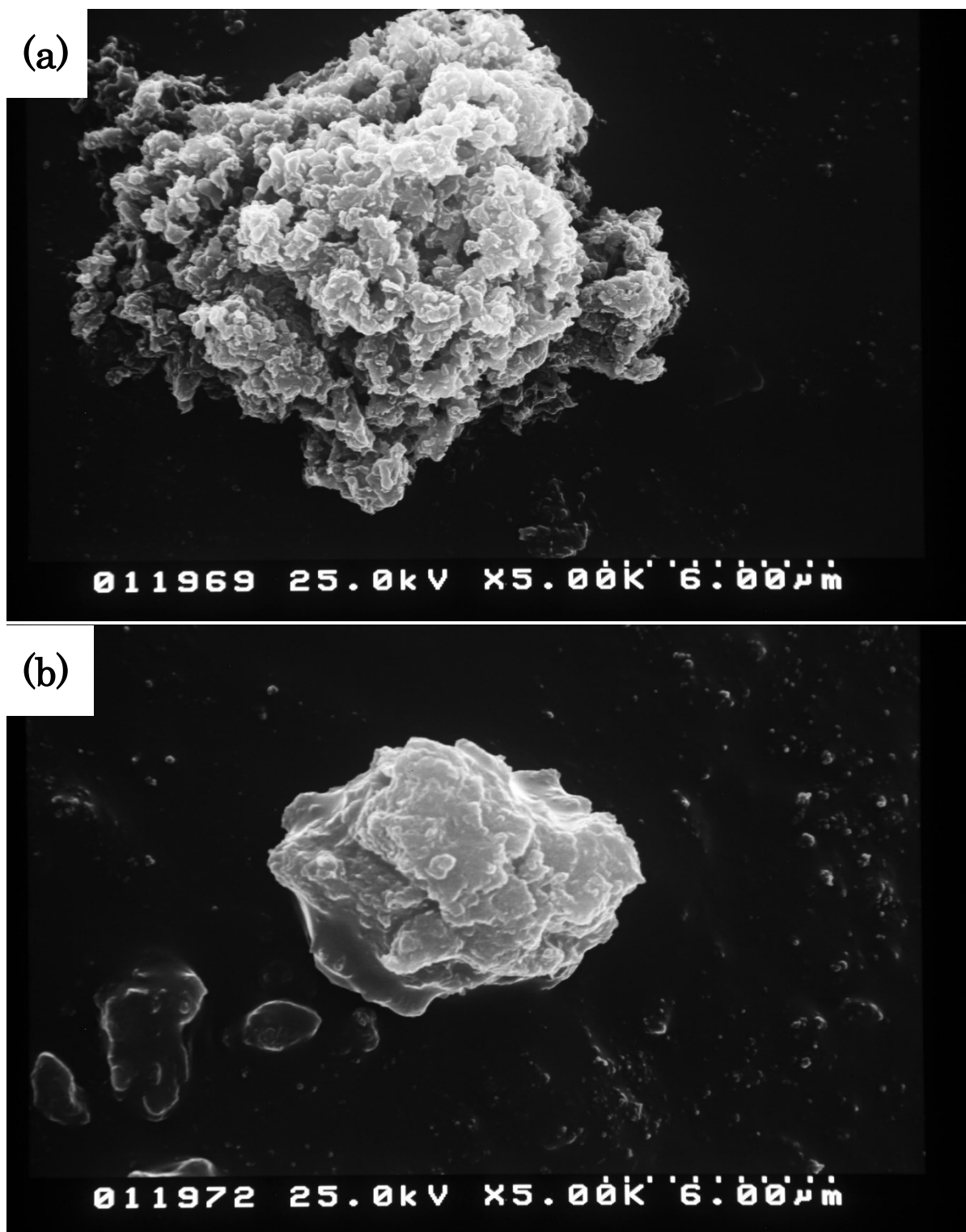


Fig.3-2-2-1. SEM images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(a) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(b)( from urea , heated at 680°C).



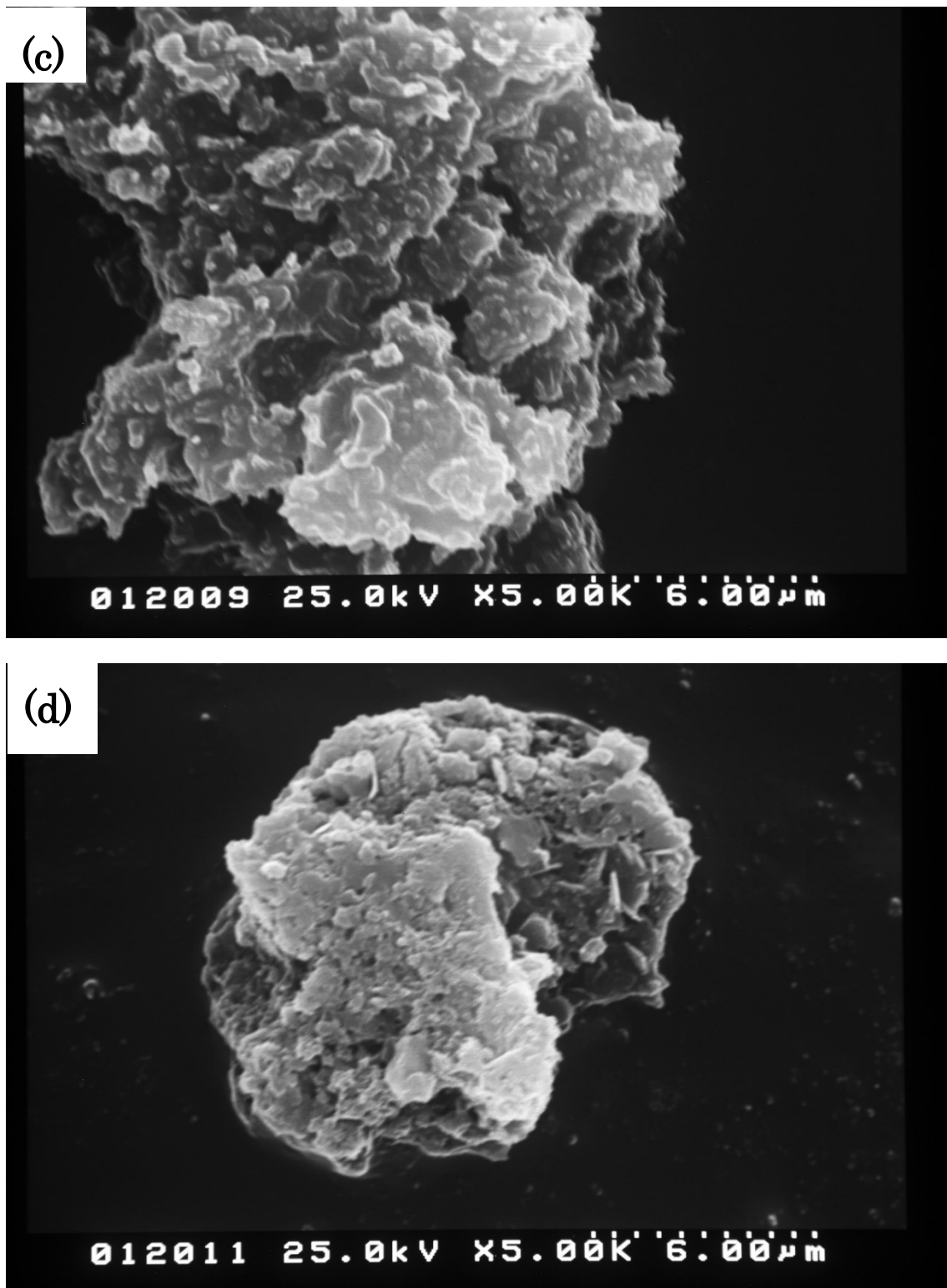


Fig.3-2-2-2. SEM images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(c) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(d)( from urea , heated at 620°C).

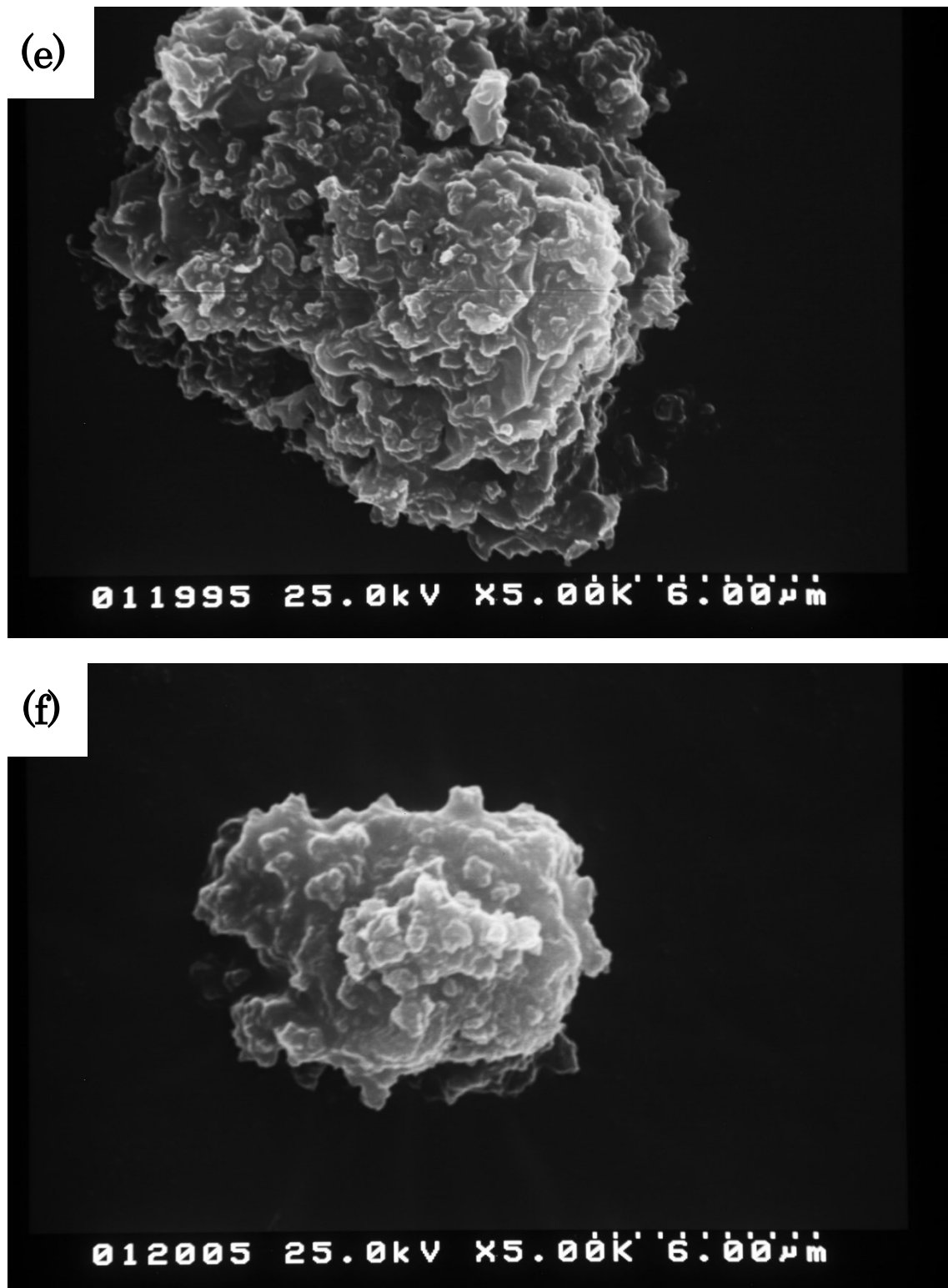


Fig.3-2-2-3. SEM images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(e) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(f)( from urea ,heated at 560°C).



Fig.3-2-2-4. SEM images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(g) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(h) (from melamine, heated at 680°C).

### 3-2-3 TEM 測定

Fig.3-2-3 に各触媒の TEM 画像を示す。

結果から、すべての触媒が多孔質・多層構造をとることが確認できた。

尿素原料の場合、電子を透過しやすい薄い膜のような部分の割合が塩基処理によって減少したことが確認できた。



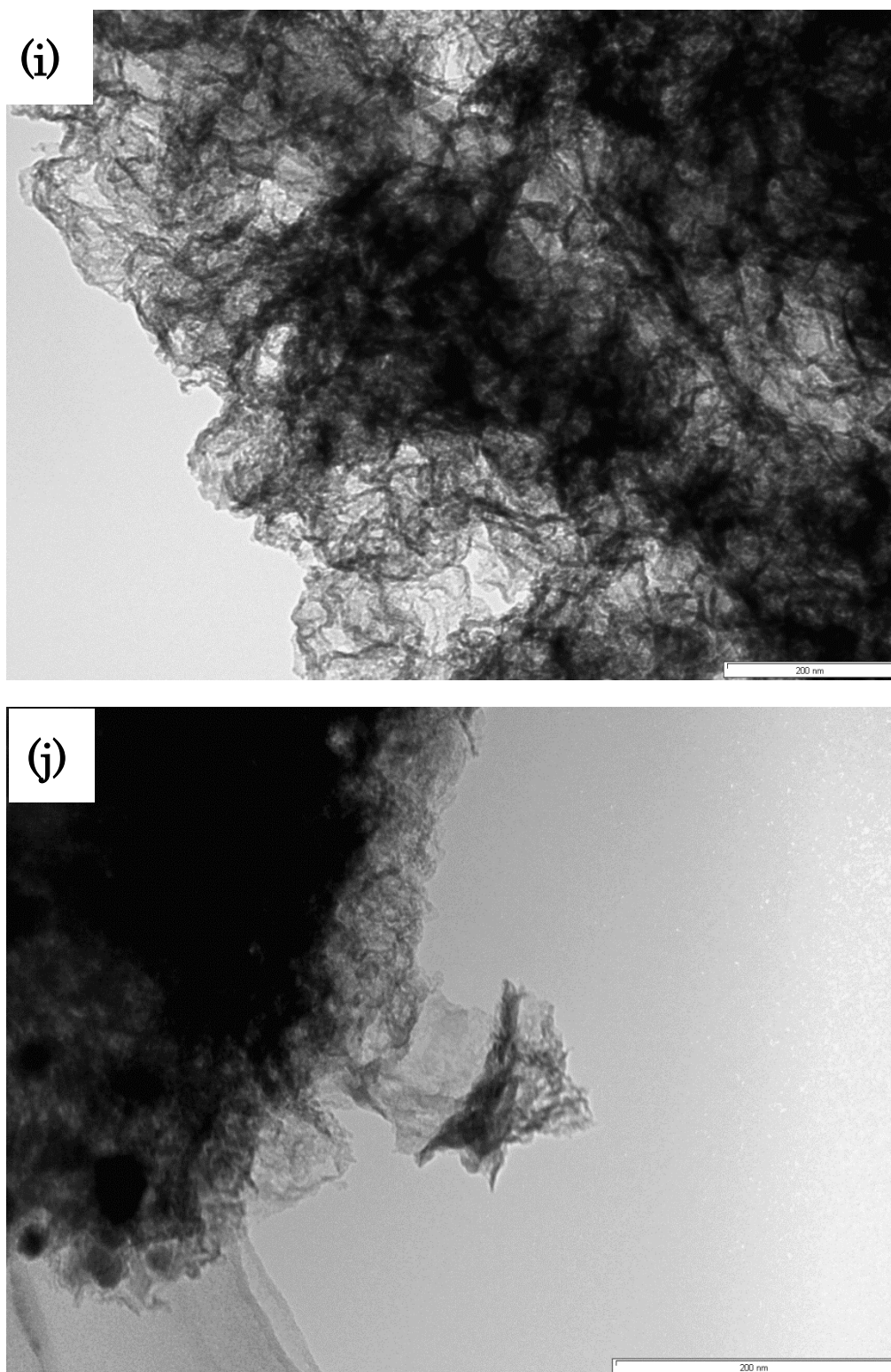


Fig.3-2-3-1. TEM images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(i) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(j) (from urea , heated at 680°C).

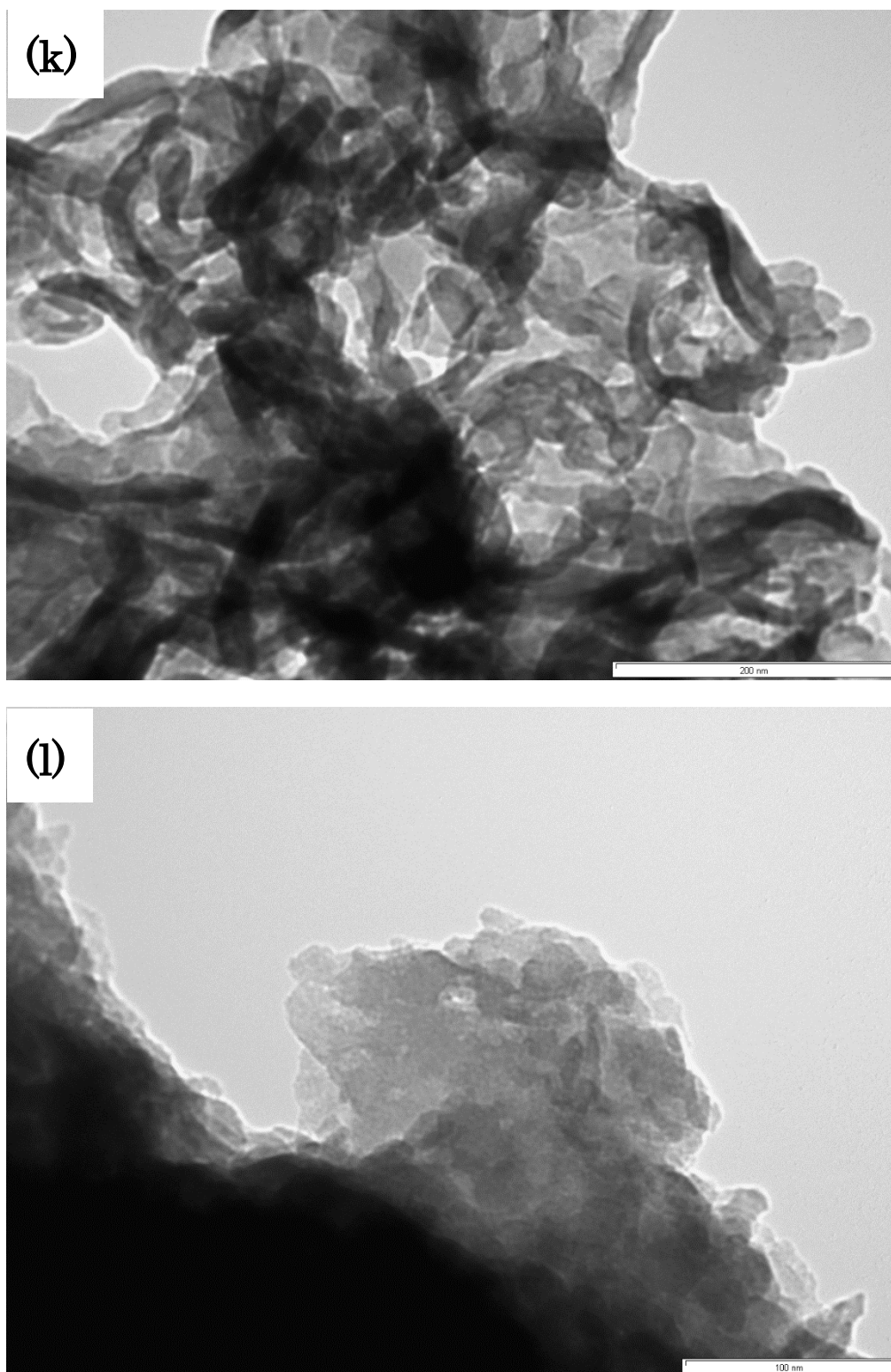


Fig.3-2-3-2. TEM images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(k) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(l) (from urea , heated at 620°C).



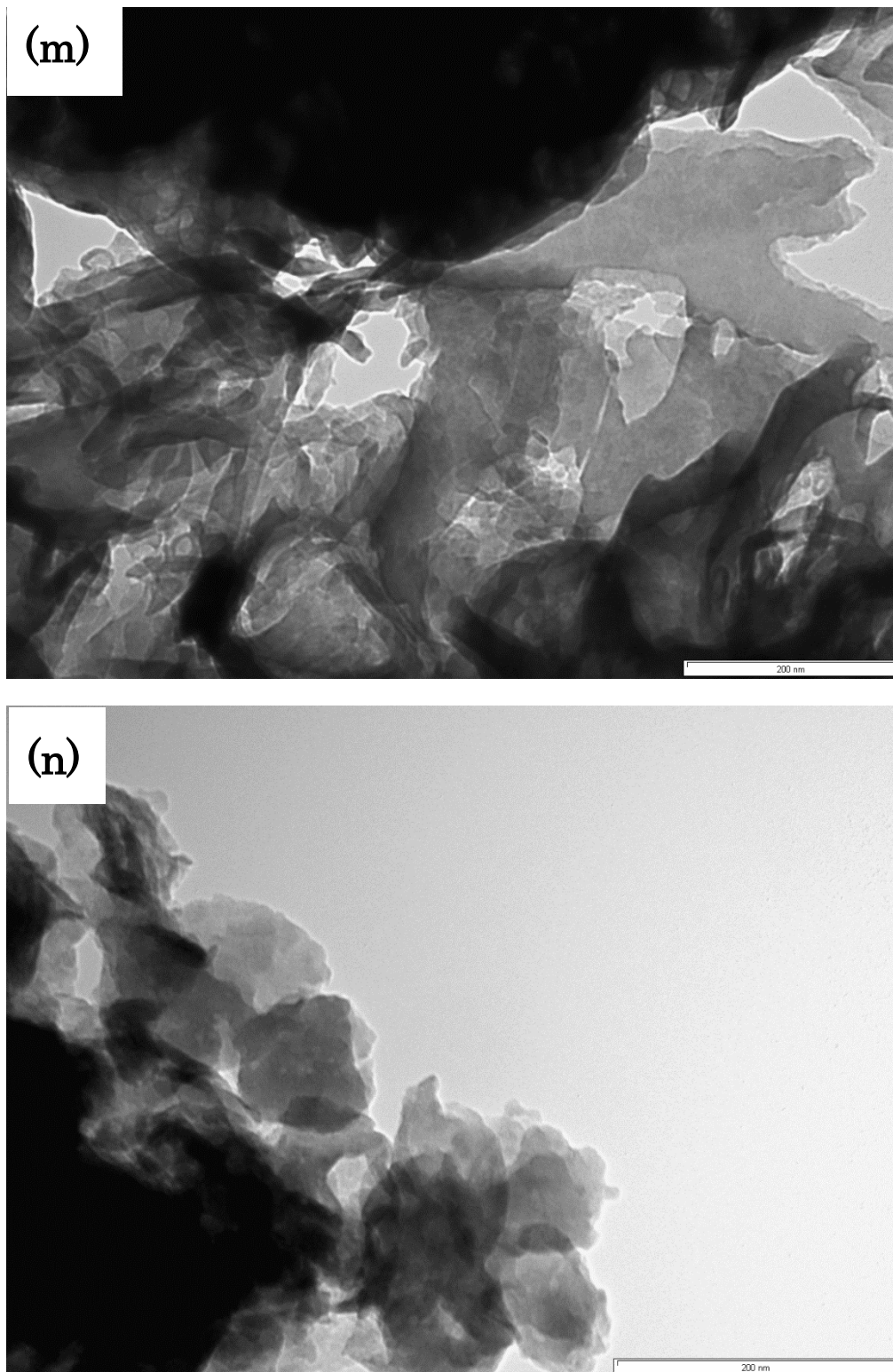


Fig.3-2-3-3. TEM images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(m) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(n) (from urea , heated at 560°C).

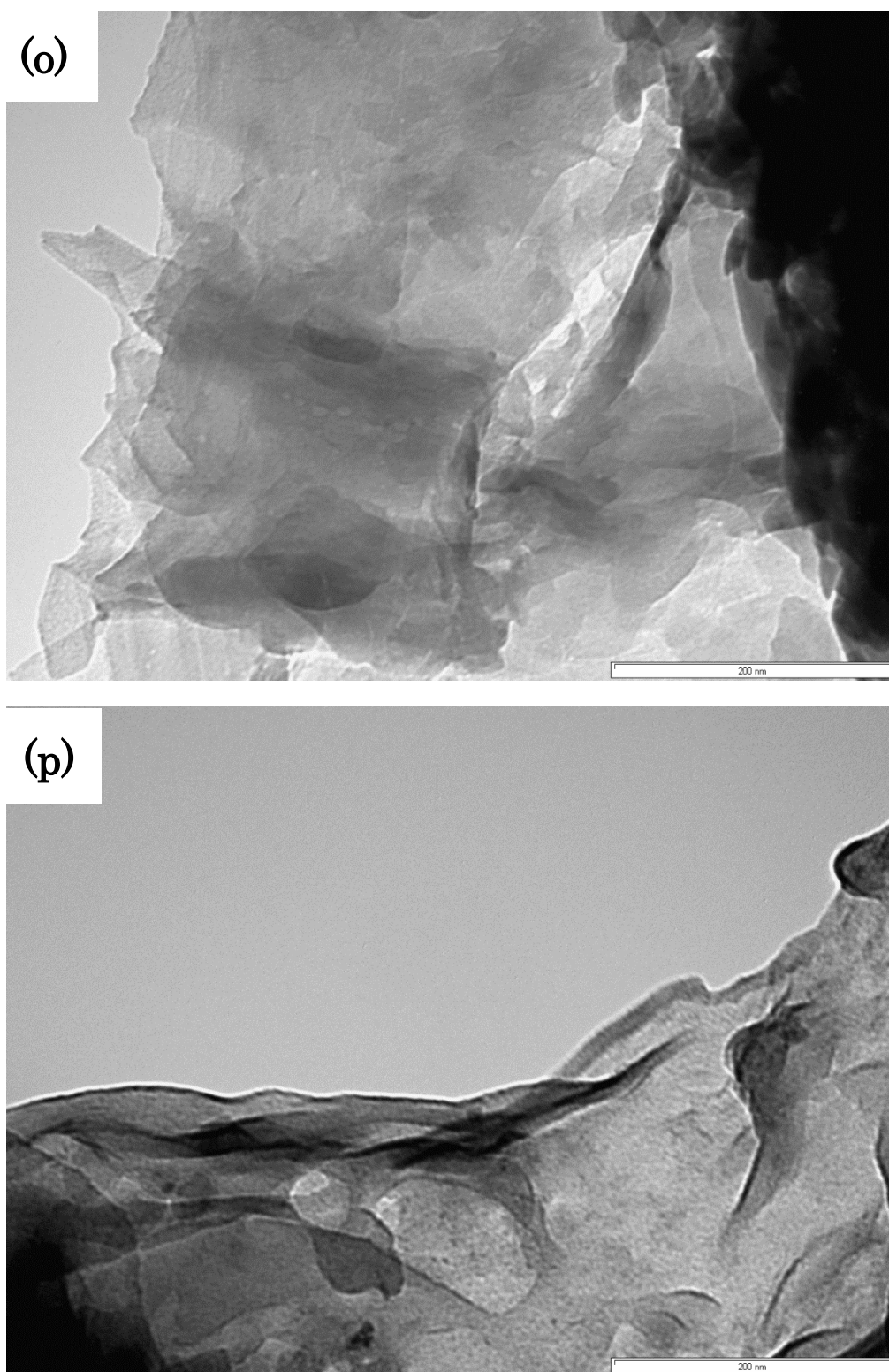


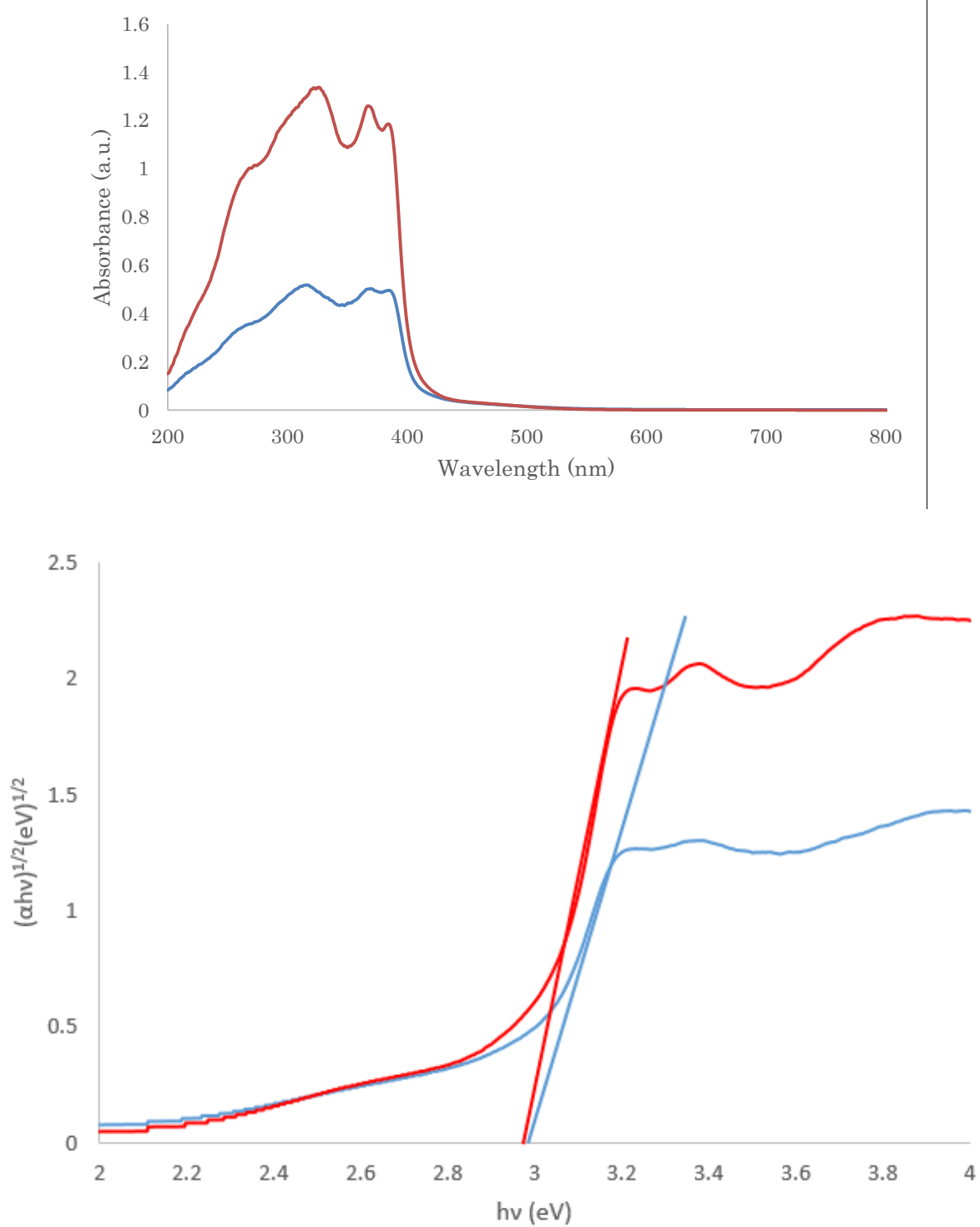
Fig.3-2-3-4. TEM images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(o) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(p) (from melamine , heated at 680°C).



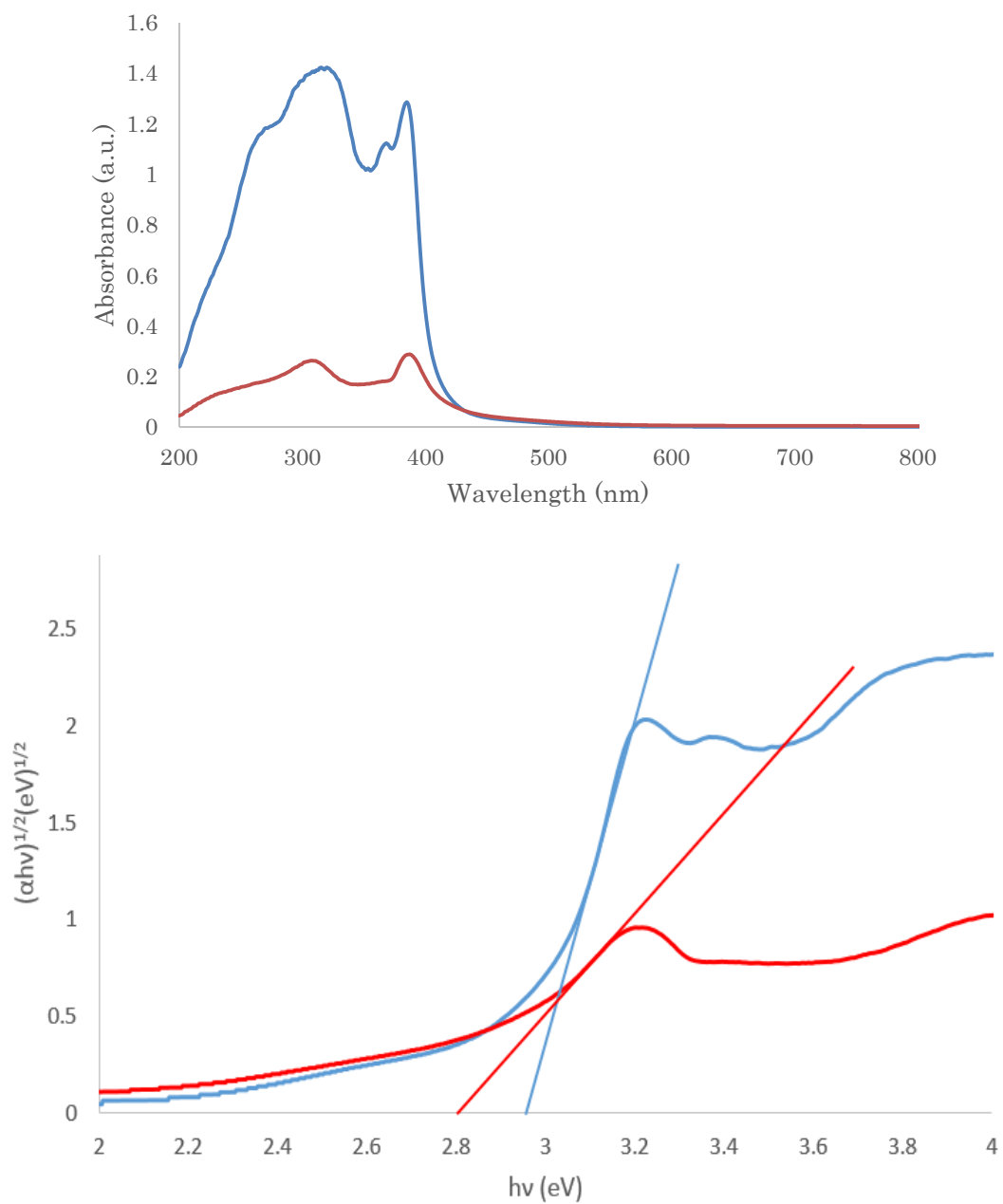
### 3-2-4 DRS 測定

Fig.3-2-4 に各触媒の DRS 測定の結果を示す。

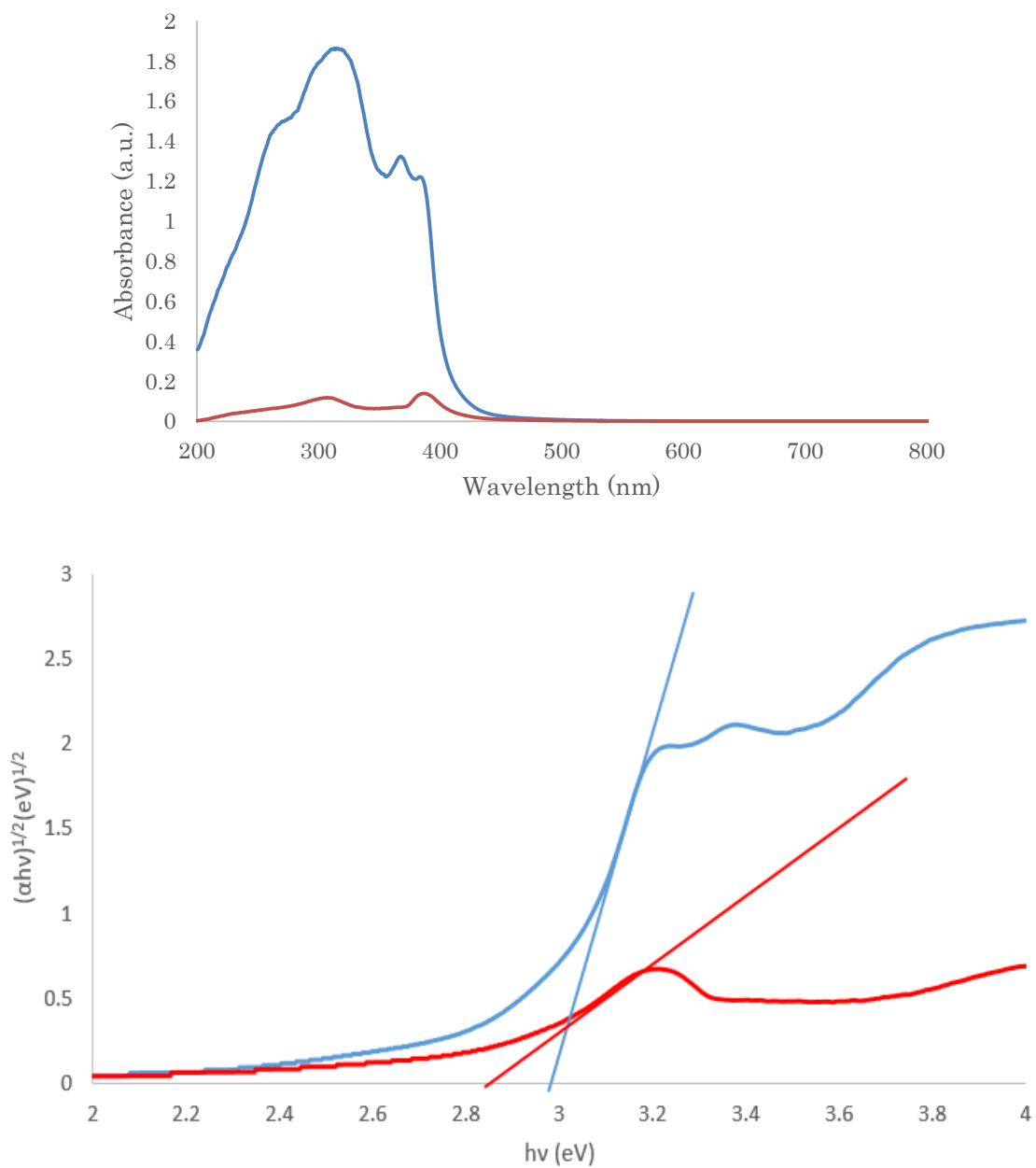
尿素原料の場合、焼成温度が 680~620℃の触媒は塩基処理によってバンドギャップエネルギーが減少し、焼成温度が 600~560℃の触媒は逆にバンドギャップエネルギーは増加した。



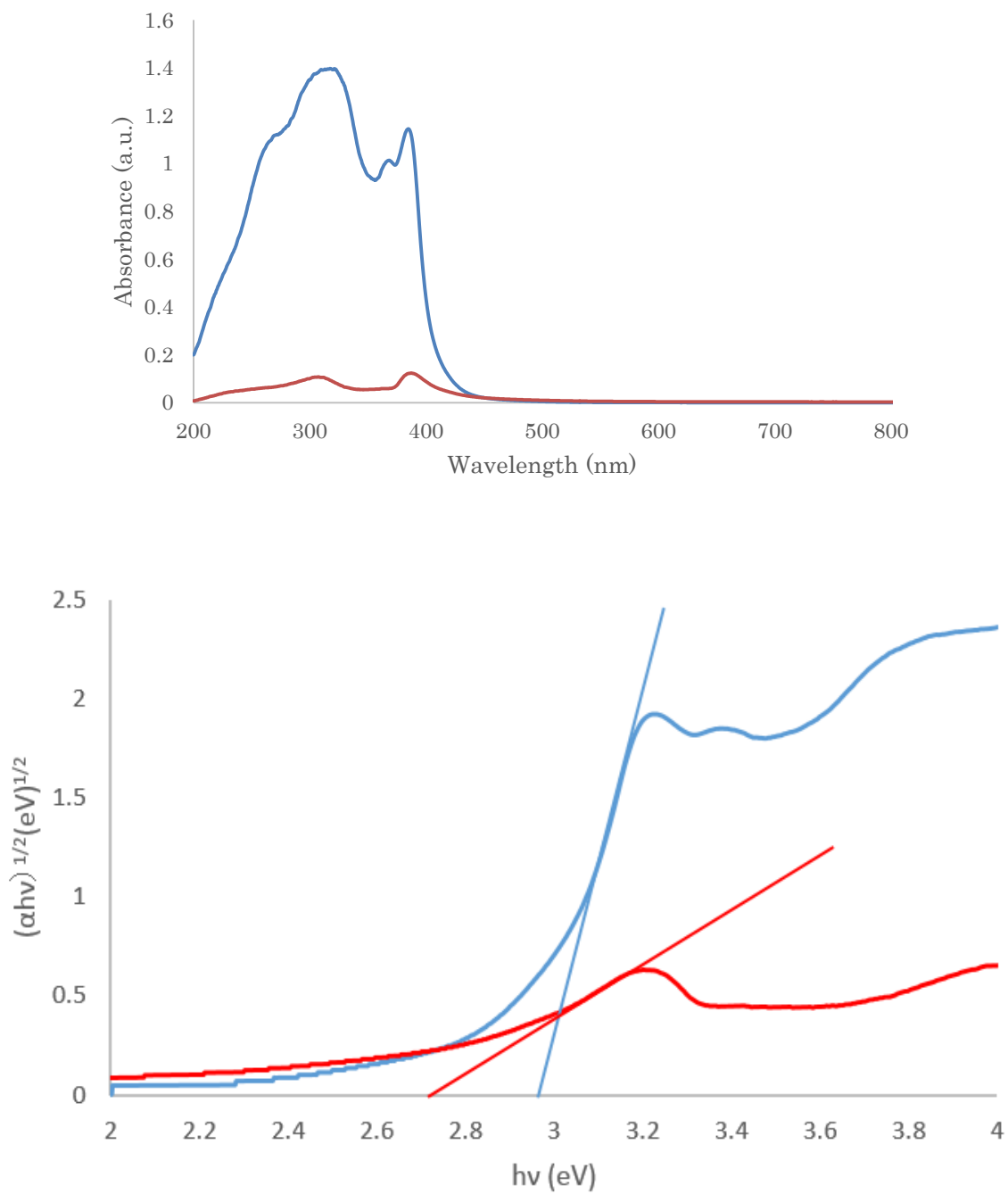
**Fig.3-2-4-1. DRS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line), Tauc plots of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 680°C).**



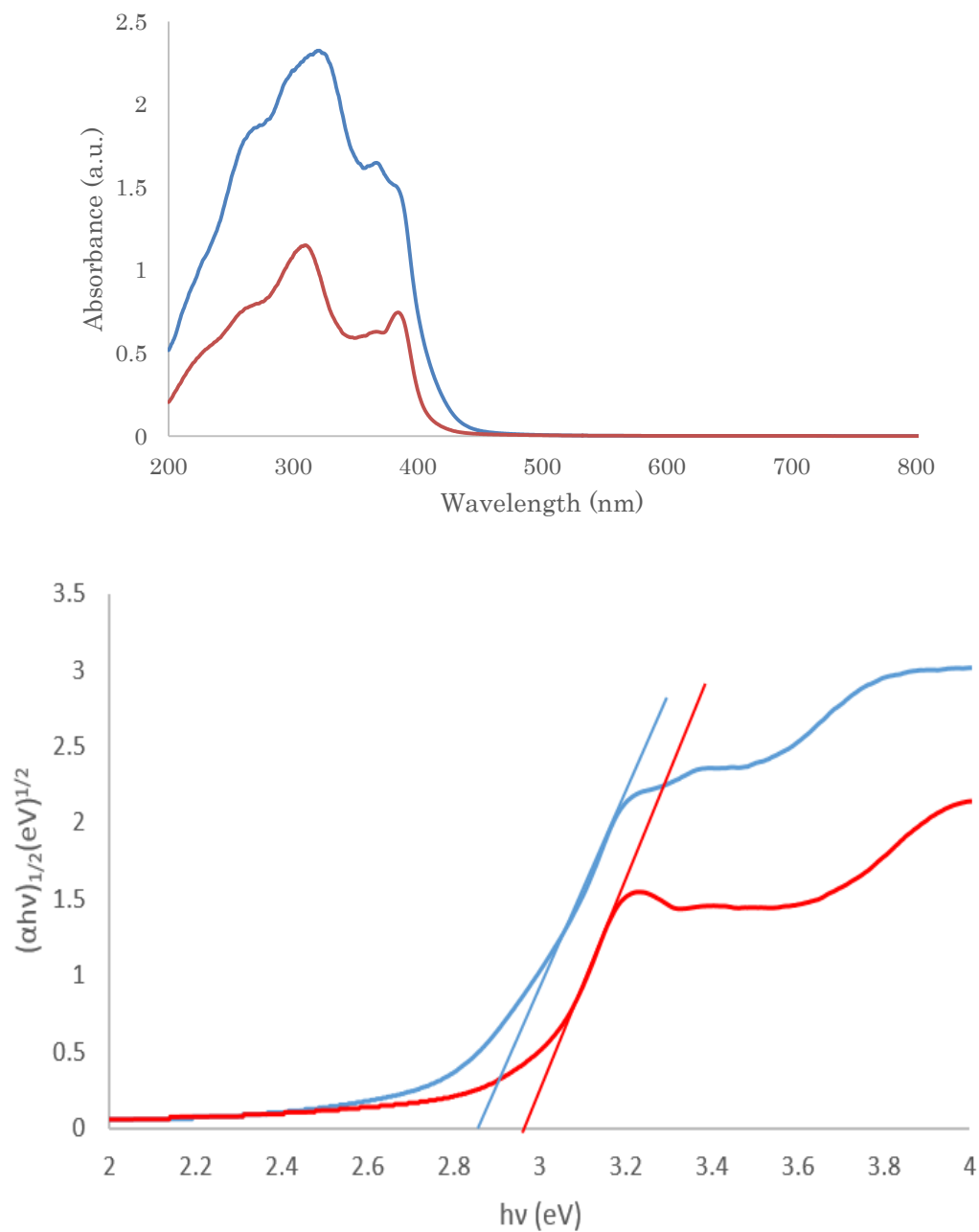
**Fig.3-2-4-2. DRS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line), Tauc plots of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 660°C).**



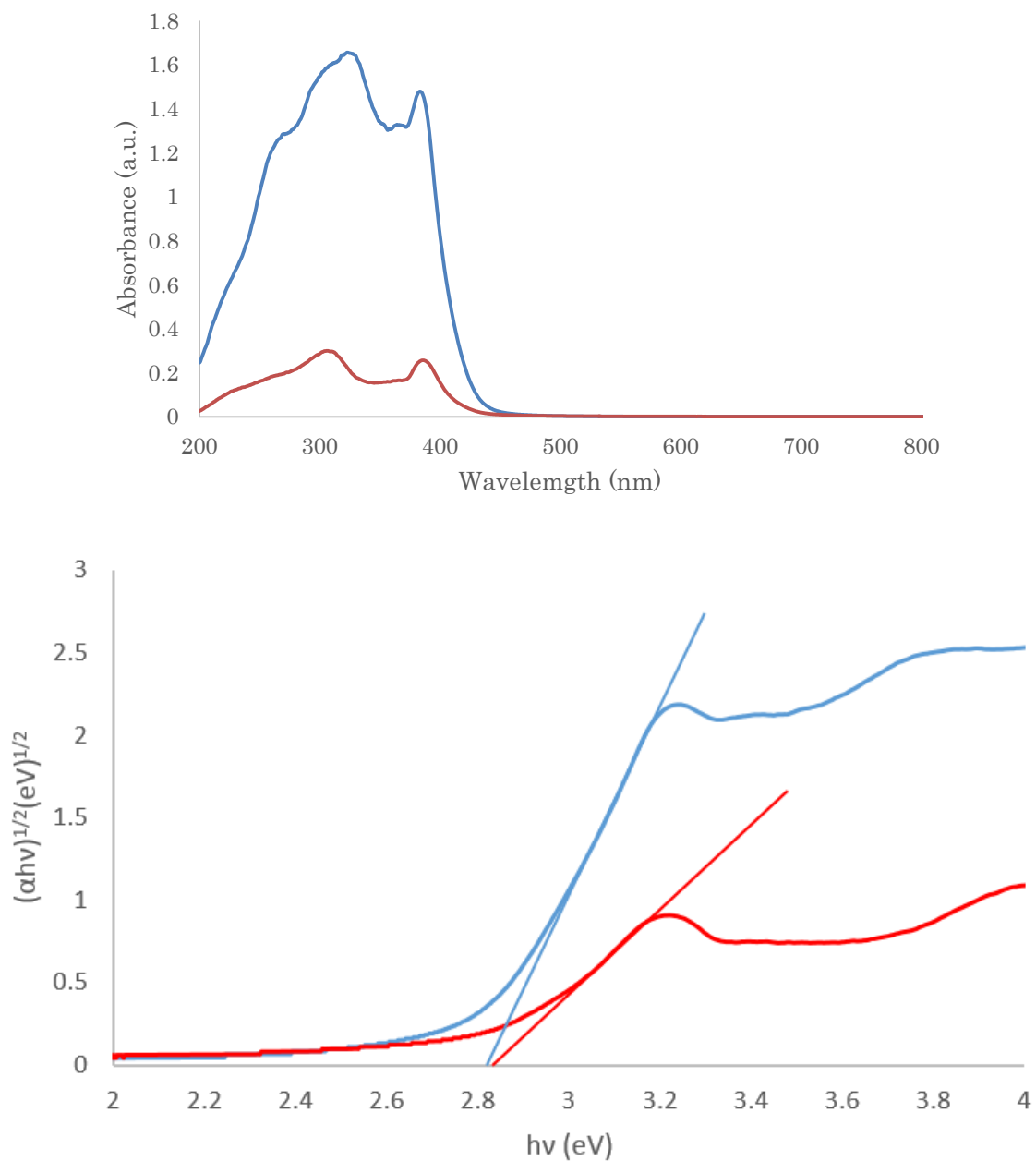
**Fig.3-2-4-3. DRS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line), Tauc plots of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 640°C).**



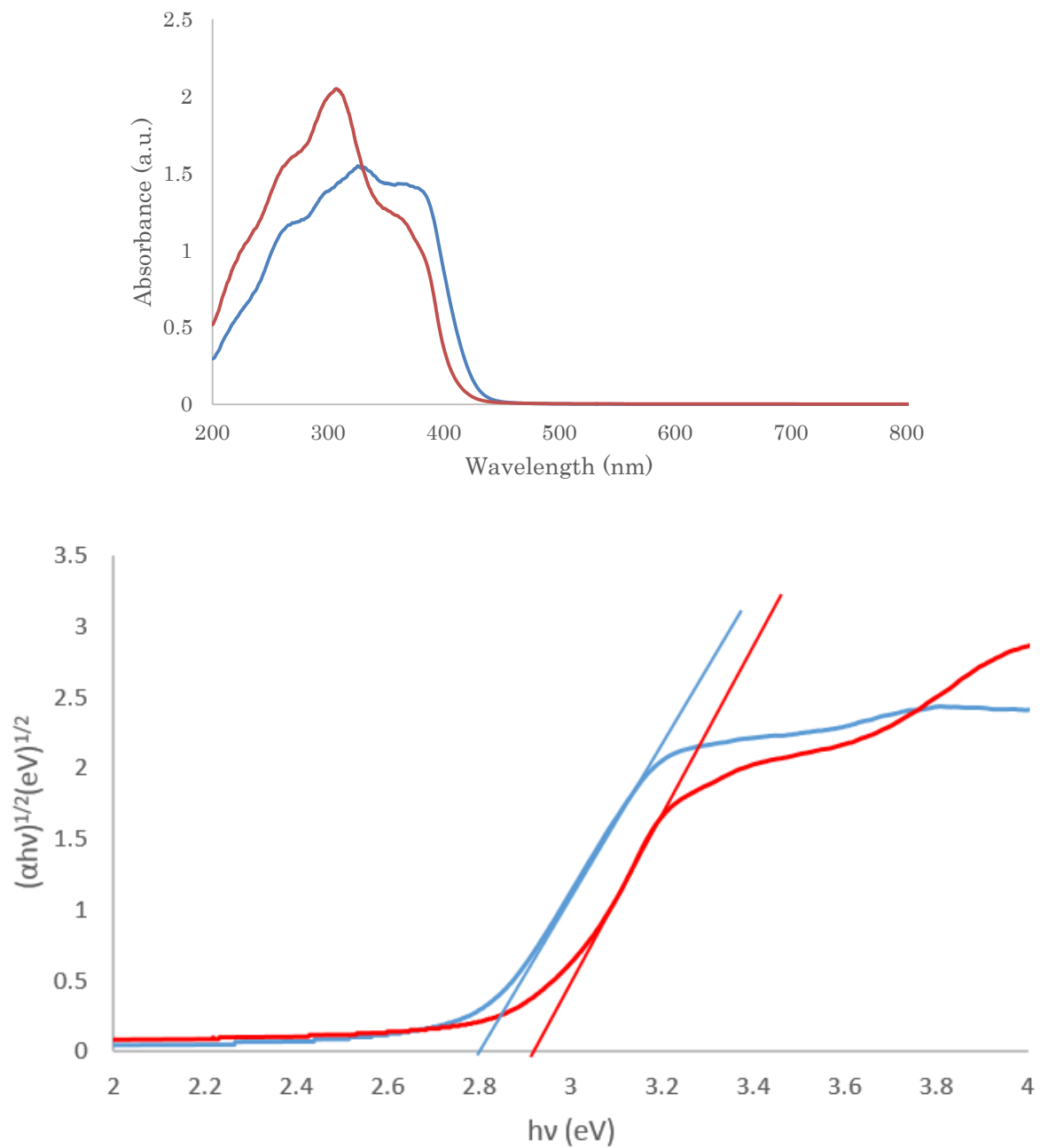
**Fig.3-2-4-4. DRS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line), Tauc plots of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 620°C).**



**Fig.3-2-4-5. DRS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line), Tauc plots of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 600°C).**

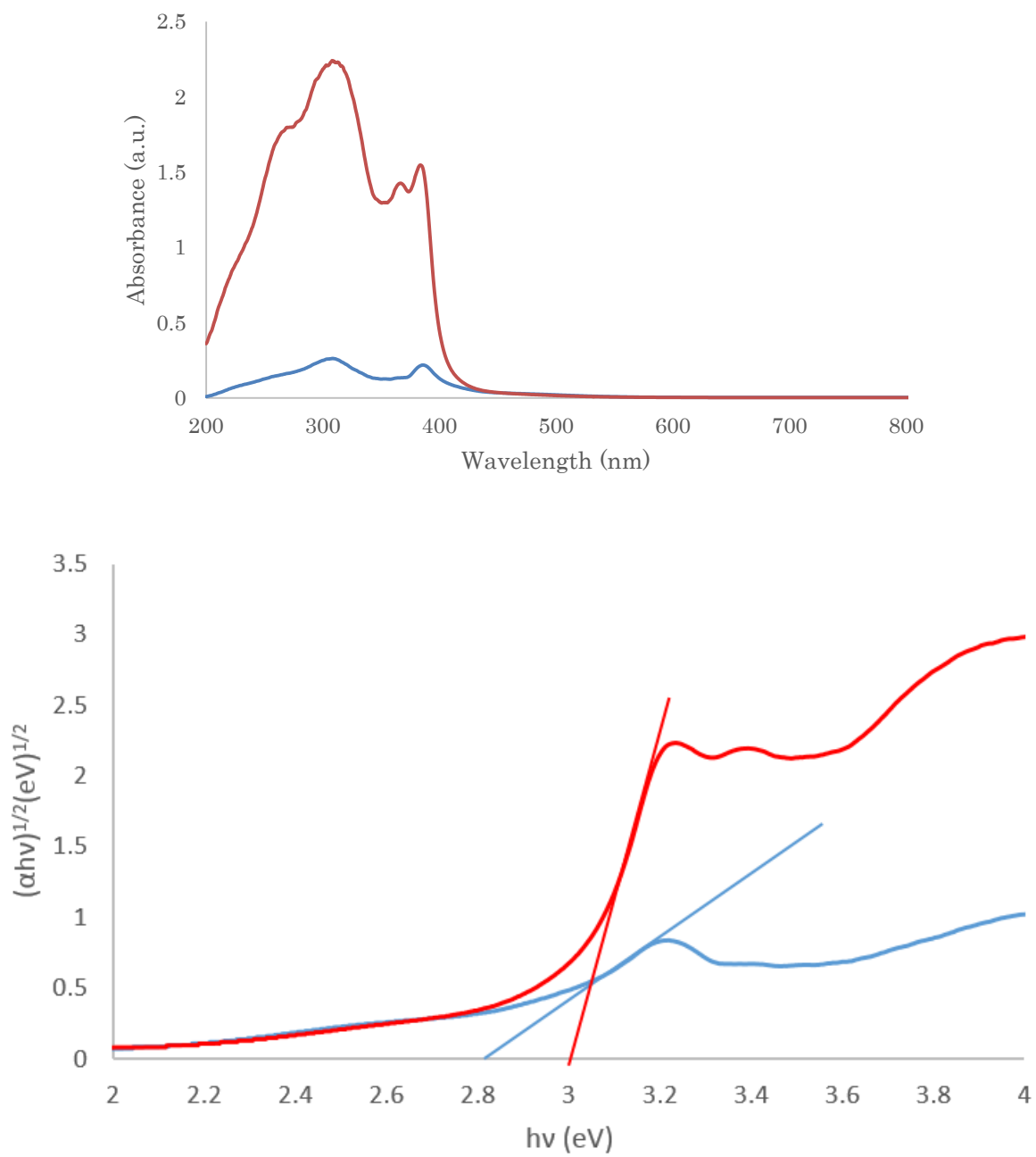


**Fig.3-2-4-6. DRS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line), Tauc plots of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 580°C).**



**Fig.3-2-4-7. DRS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line), Tauc plots of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 560°C).**



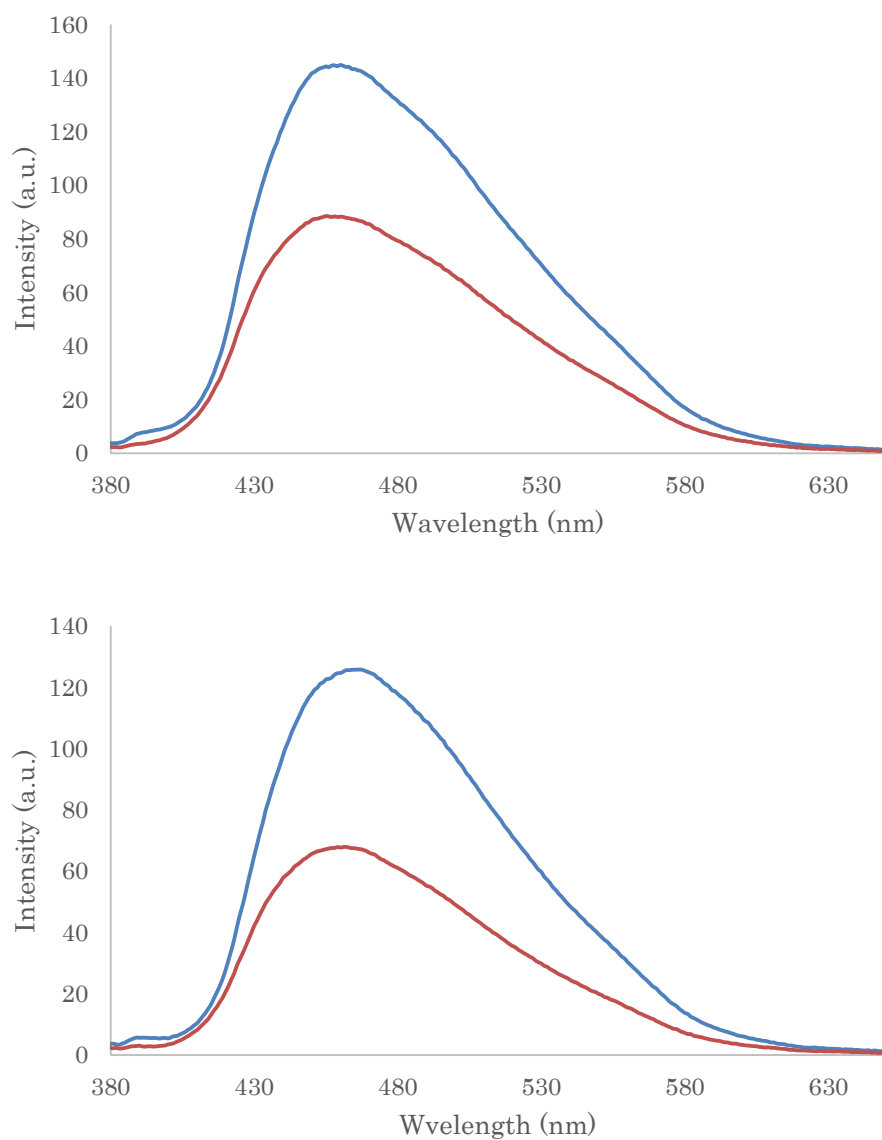


**Fig.3-2-4-8. DRS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line), Tauc plots of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from melamine, heated at 680°C).**

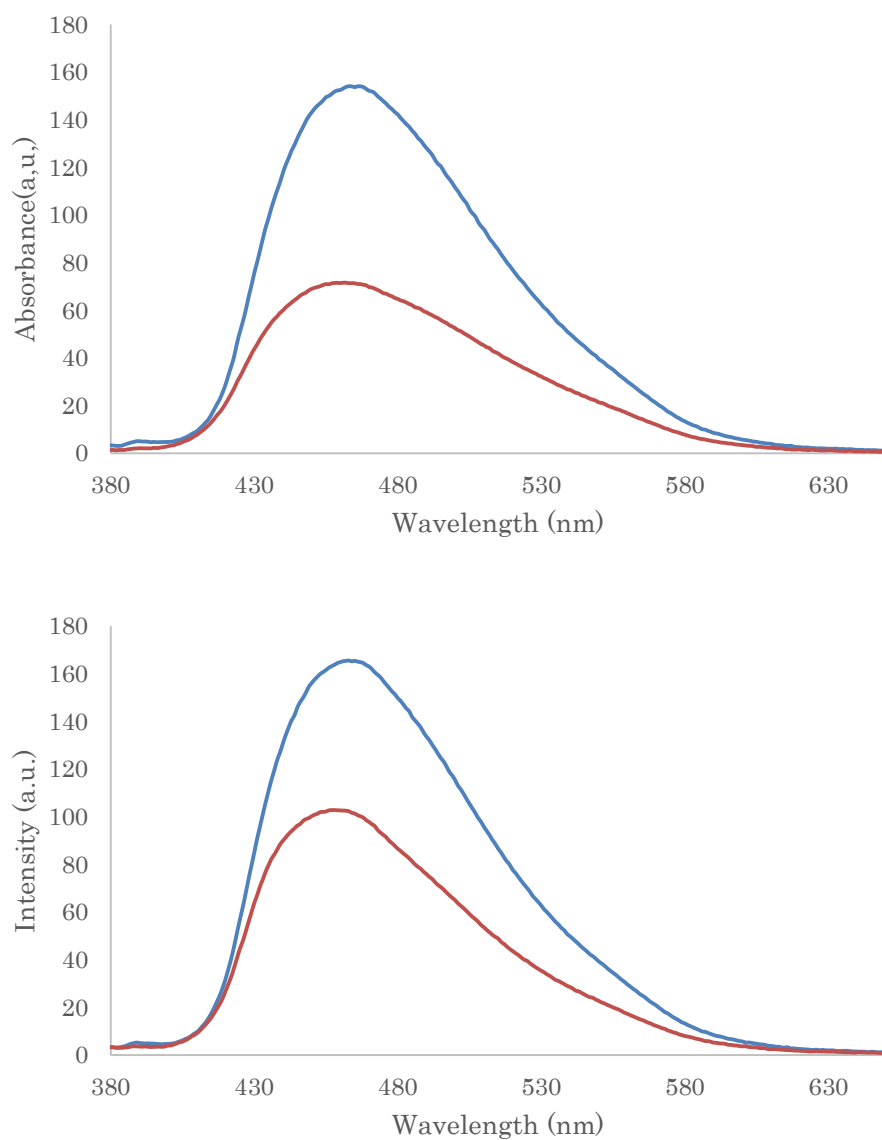
### 3-2-5 PL 測定

Fig.3-2-5 に蛍光スペクトルの結果を示す。

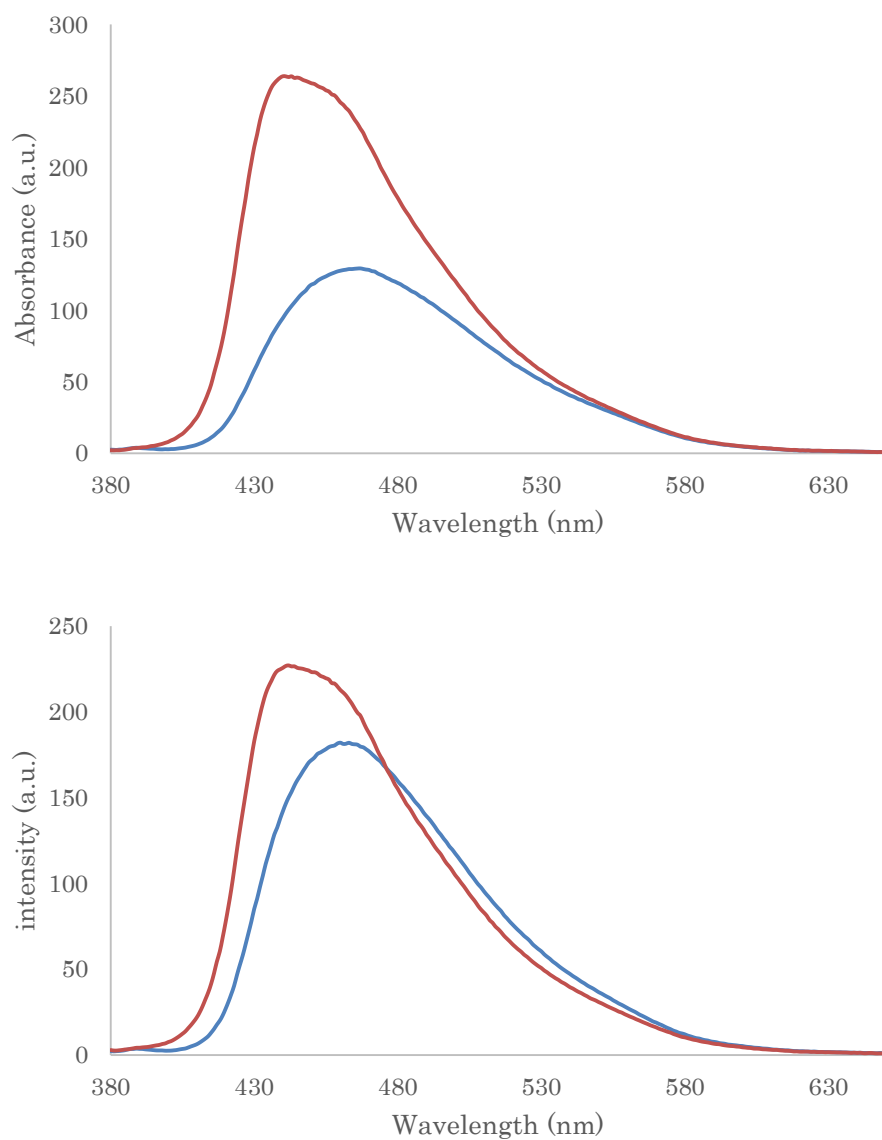
尿素原料、メラミン原料ともに塩基処理によりピークの形状は変化していなかった。しかし、メラミン原料に関しては塩基処理によってピークがブルーシフトしていることが確認できた。これは、DRS の結果ともよい一致を示す。



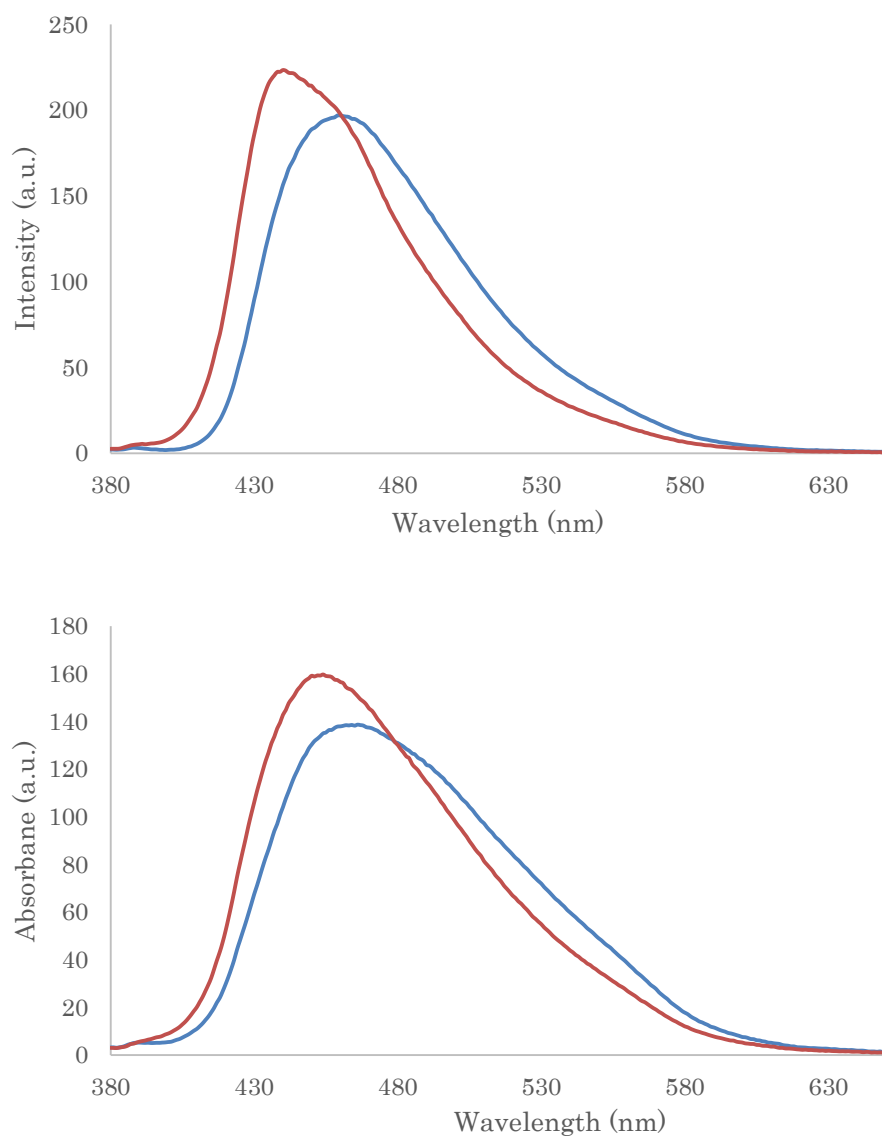
**Fig.3-2-5-1. Photoluminescence spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 680°C)(above), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 660°C)(below).**



**Fig.3-2-5-2. Photoluminescence spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 640°C)(above), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 620°C)(below).**



**Fig.3-2-5-3. Photoluminescence spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 600°C)(above), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 580°C)(below).**

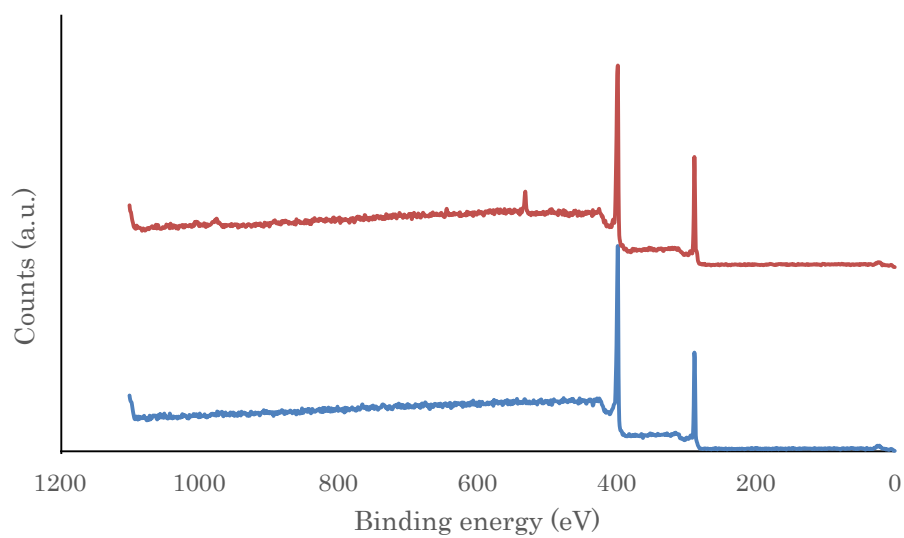


**Fig.3-2-5-4. Photoluminescence spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 560°C)(above), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from melamine, heated at 680°C)(below).**

### 3-2-6 XPS 測定

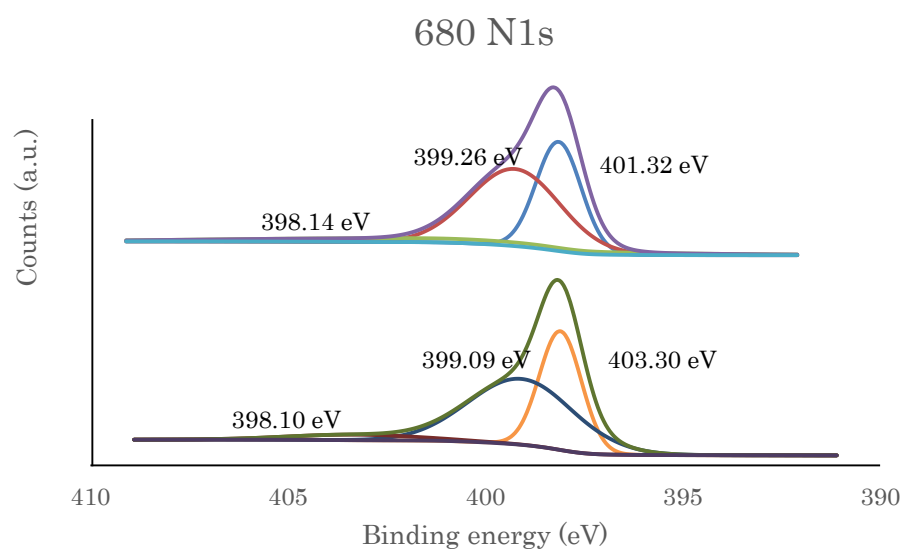
Fig.3-2-6 に各触媒の XPS スペクトルを示す。

どの触媒においても、確認された元素は C, N, O の 3 元素のみであり、不純物は含まれなかった。また、すべての触媒において、塩基処理によって触媒中の O 元素の含有率が 2~3 倍に増加した。これは、水酸化ナトリウム水溶液を用いた塩基処理によって、触媒中に O 元素が導入されたことを意味する。また、N1s のピークを観察すると、塩基処理によってピーク位置がわずかにずれていることが確認できる。これは、窒化炭素中に O 原子が導入されたことに影響を受けたものであると考えられる。さらに、O1s のナロースペクトルを注意深く観察すると、塩基処理前後でピーク位置が異なっていることがわかる。これは、塩基処理前は触媒表面に吸着した水分子由来の O が検出されており、塩基処理後は窒化炭素中に導入された O に帰属されるピークが出ているからであると考えられる。

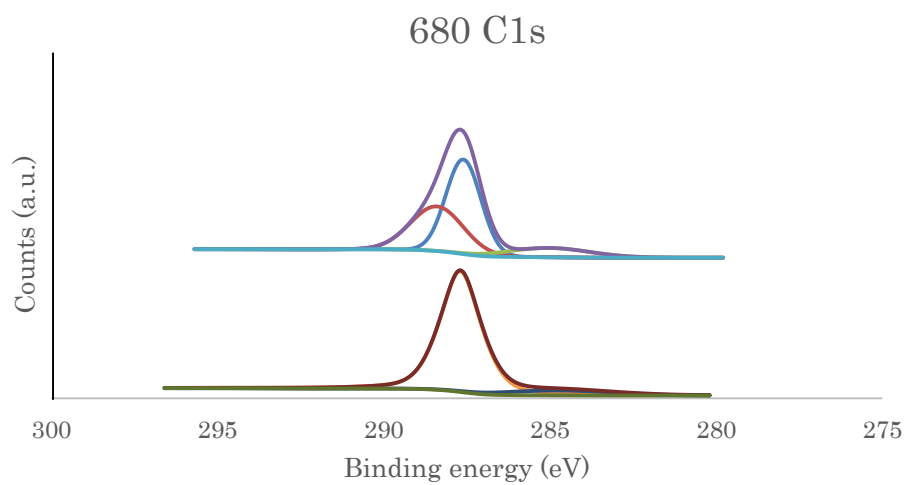


**Fig. 3-2-6-1. XPS survey spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (above) (from urea, heated at 680°C).**

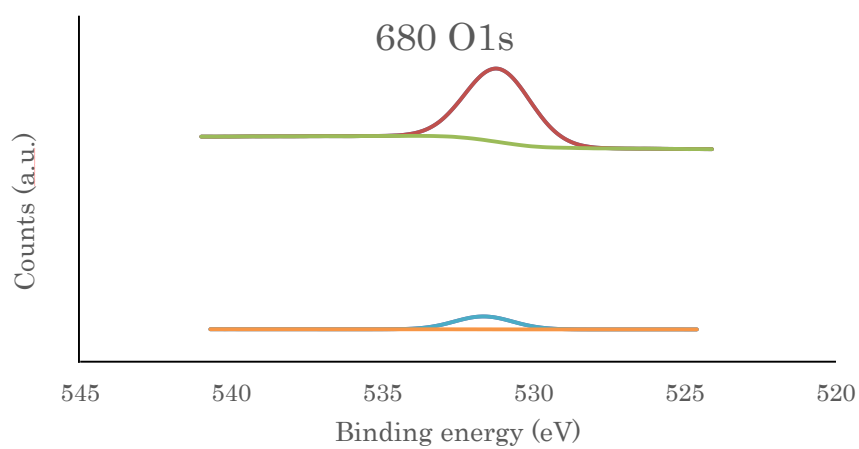




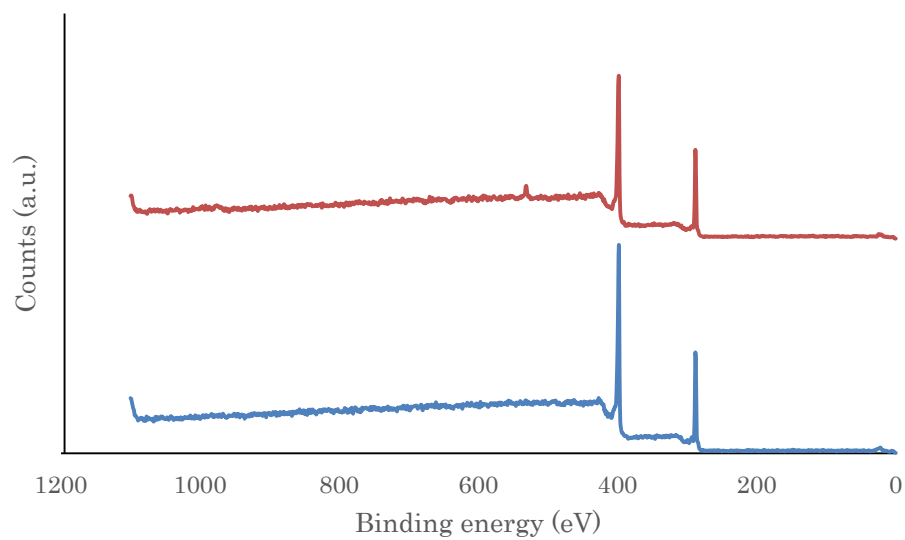
**Fig. 3-2-6-2. N1s XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (above) (from urea, heated at 680°C).**



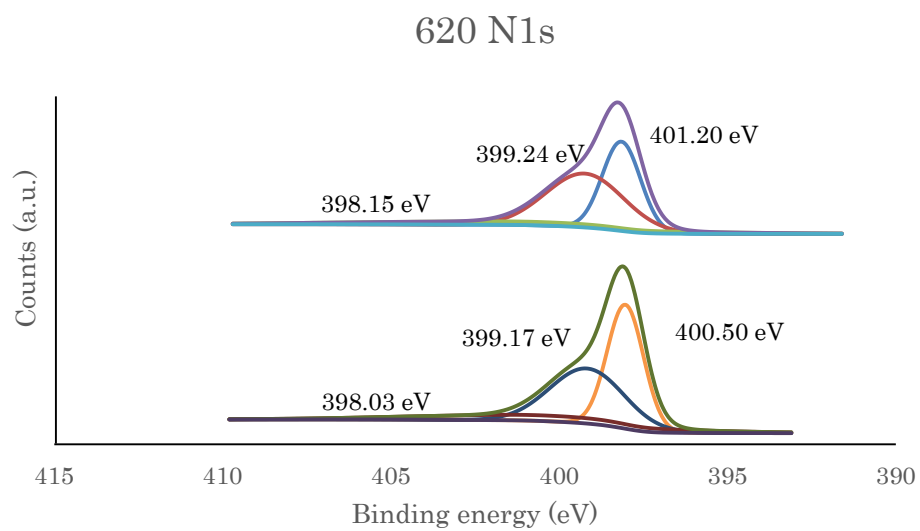
**Fig. 3-2-6-3. C1s XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (above) (from urea, heated at 680°C).**



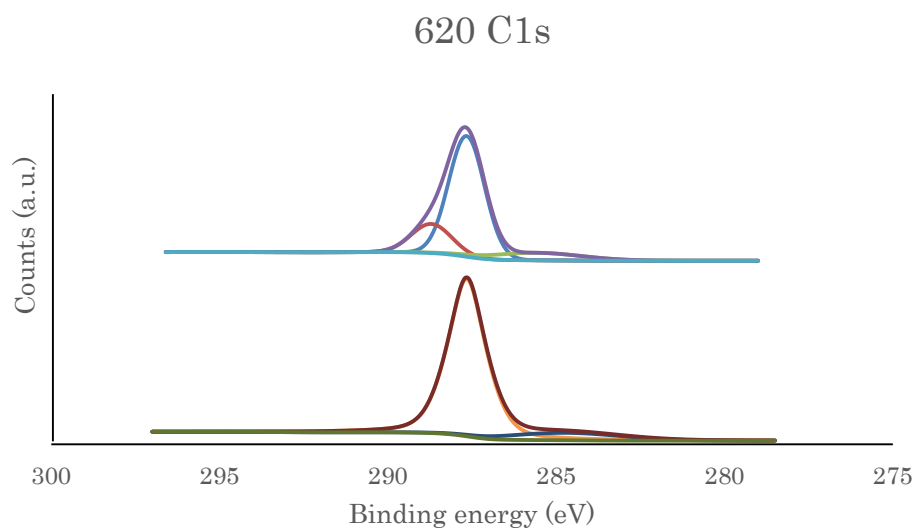
**Fig. 3-2-6-4. O1s XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (above) (from urea, heated at 680°C).**



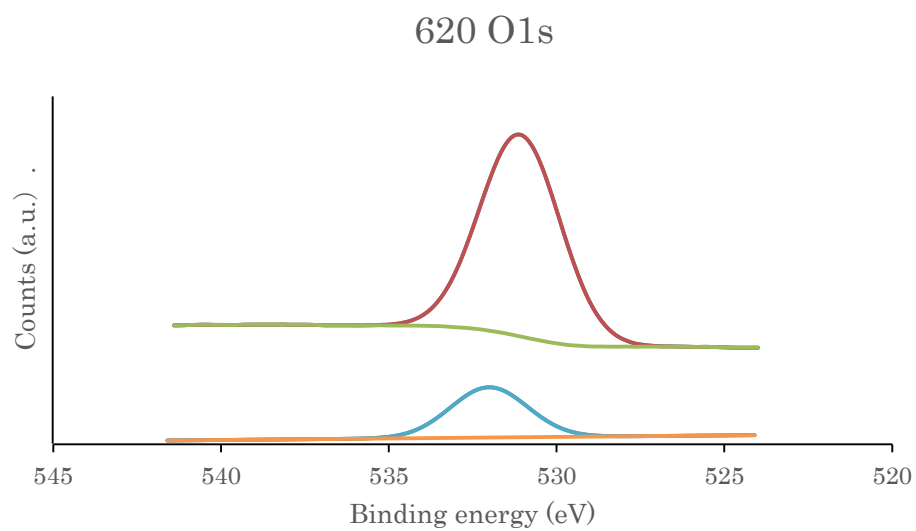
**Fig. 3-2-6-5. XPS survey spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (above) (from urea, heated at 620°C).**



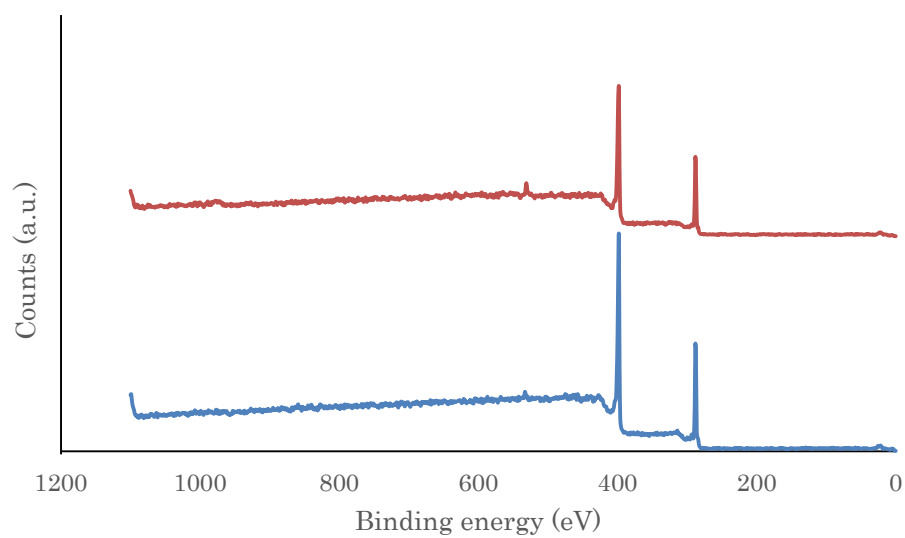
**Fig. 3-2-6-6. N1s XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (above) (from urea, heated at 620°C).**



**Fig. 3-2-6-7. C1s XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (above) (from urea, heated at 620°C).**

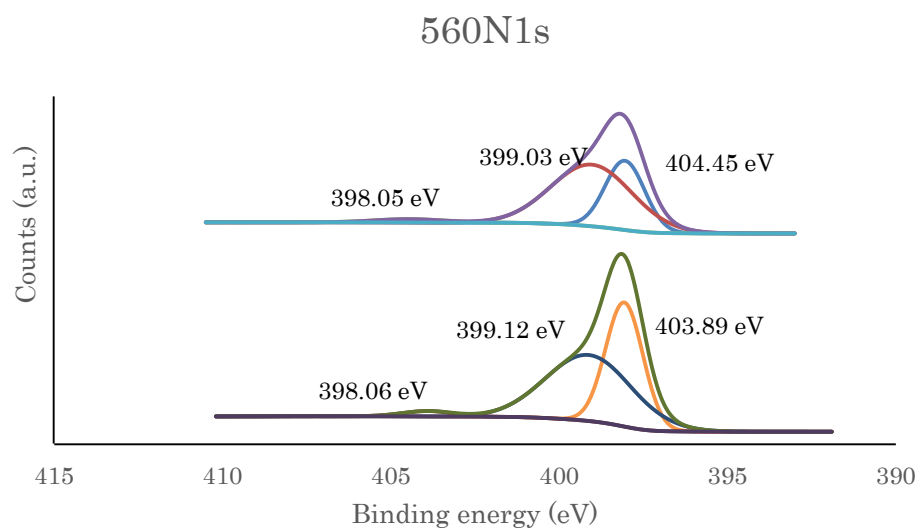


**Fig. 3-2-6-8. O1s XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (above) (from urea, heated at 620°C).**

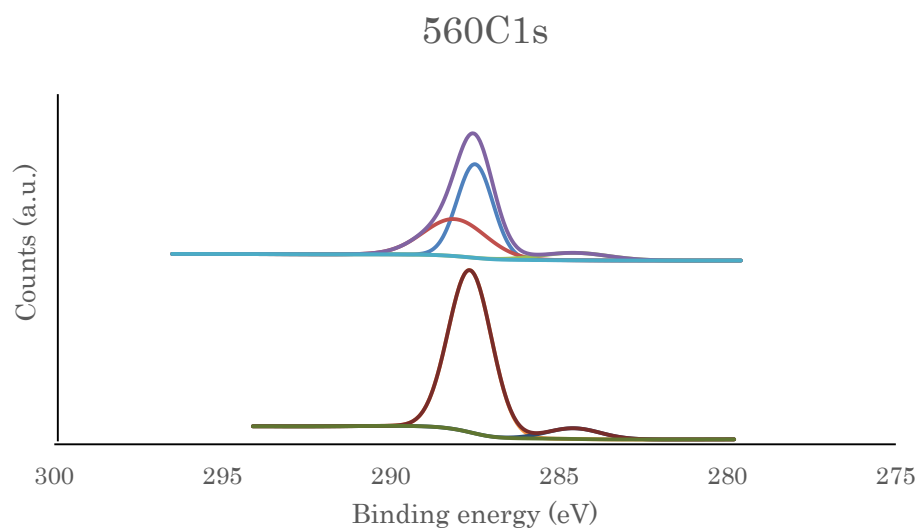


**Fig. 3-2-6-9. XPS survey spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (above) (from urea, heated at 560°C).**

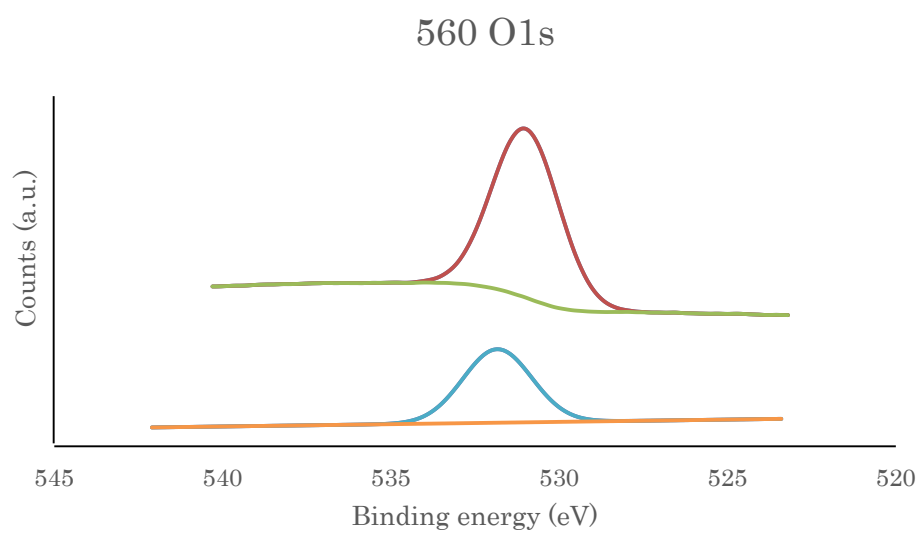




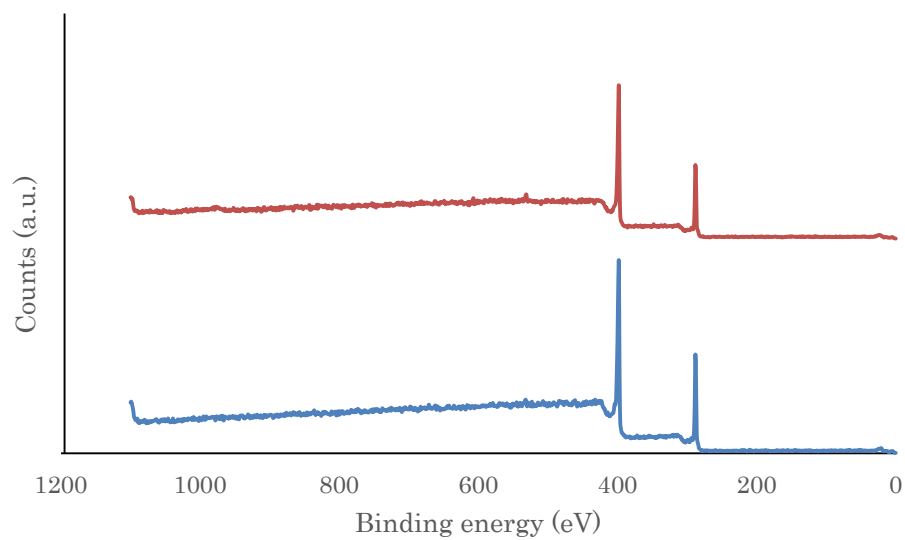
**Fig. 3-2-6-10. N1s XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (above) (from urea, heated at 560°C).**



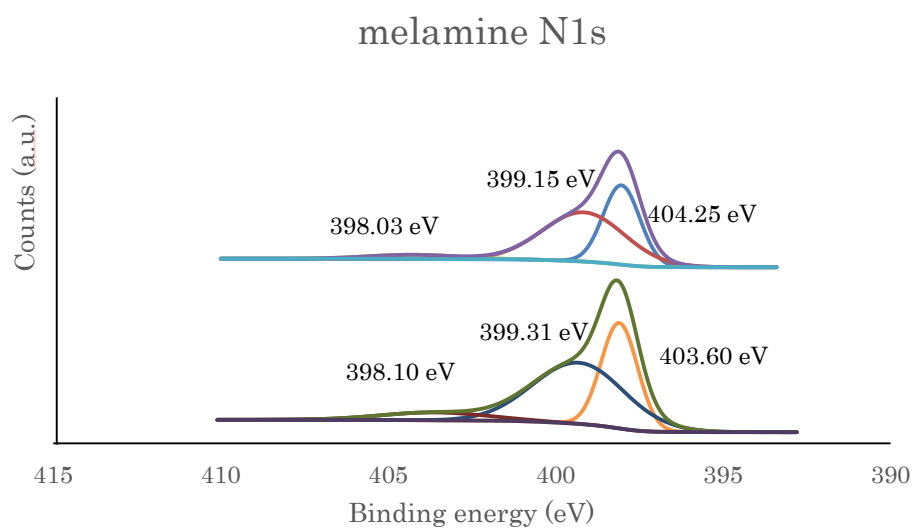
**Fig. 3-2-6-11. C1s XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (above) (from urea, heated at 560°C).**



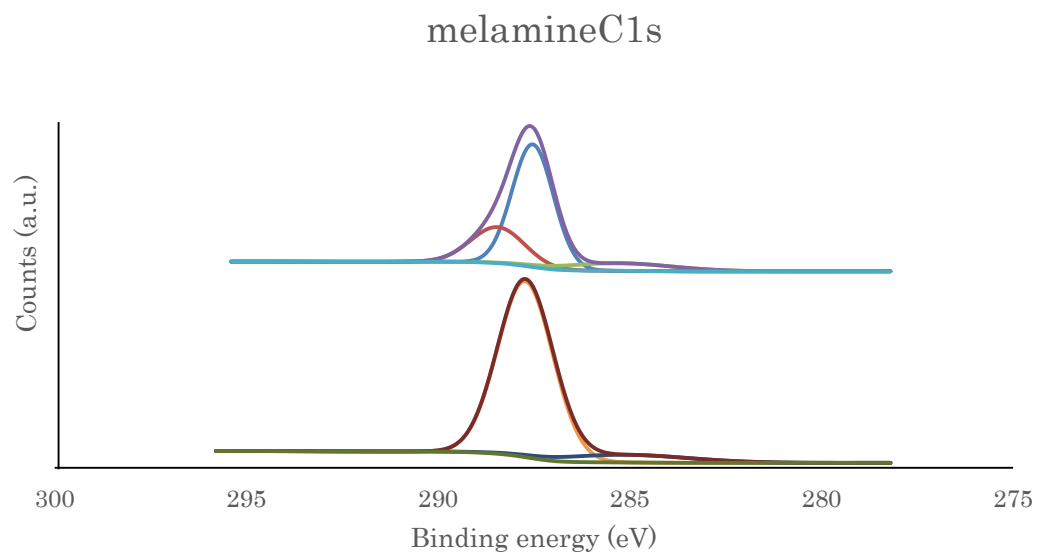
**Fig. 3-2-6-12. O1s XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (above) (from urea, heated at 560°C).**



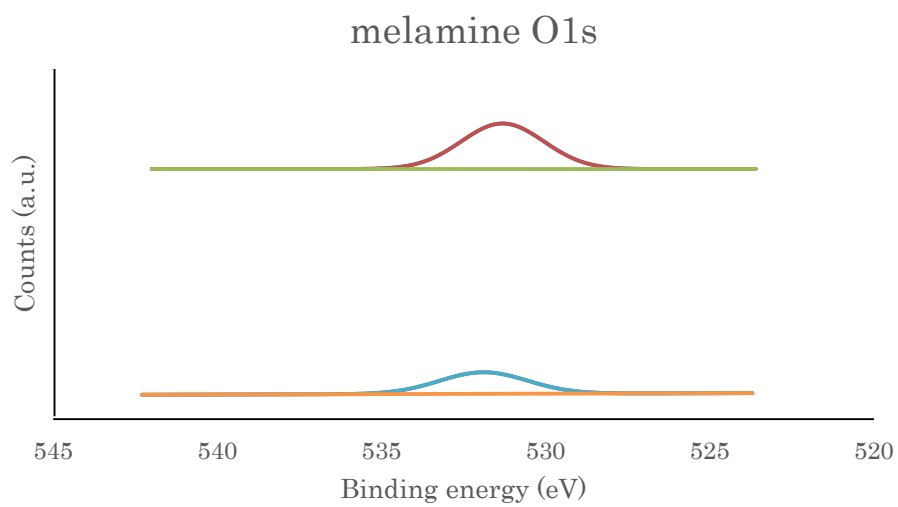
**Fig. 3-2-6-13. XPS survey spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (above) (from melamine, heated at 680°C).**



**Fig. 3-2-6-14. N1s XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (above) (from melamine, heated at 680°C).**



**Fig. 3-2-6-15. C1s XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (above) (from melamine, heated at 680°C).**



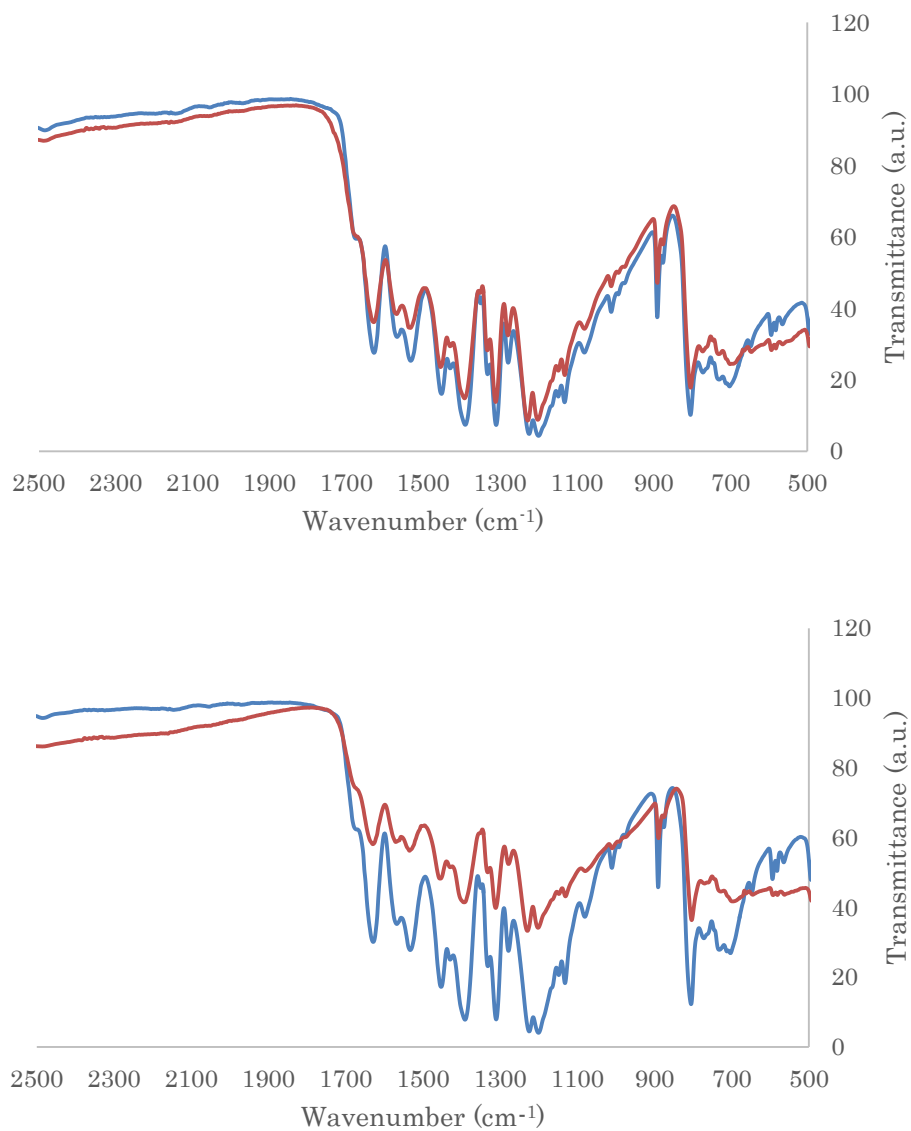
**Fig. 3-2-6-16. O1s XPS spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (below) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> above (from melamine, heated at 680°C).**

### 3-2-7 FT-IR 測定

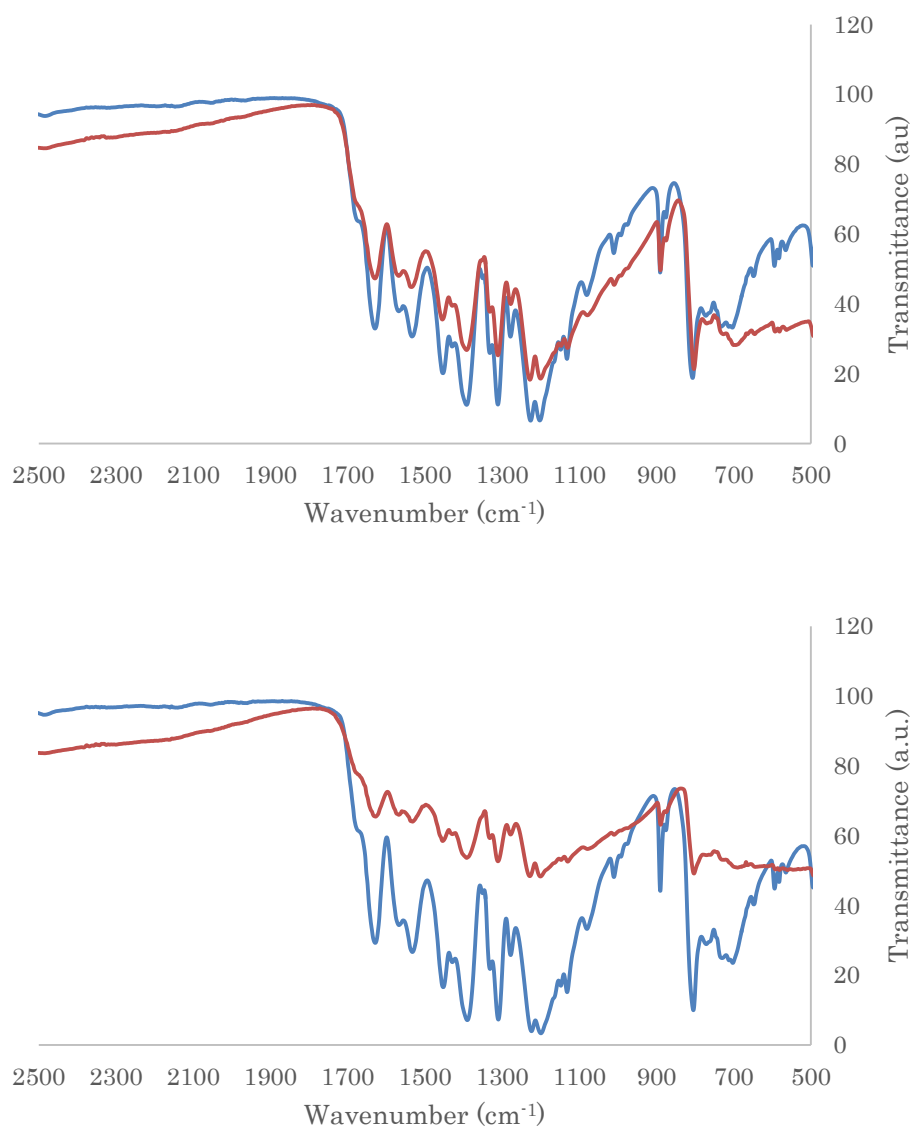
Fig.3-2-7 に各触媒の FT-IR 測定の結果を示す。

全体として、塩基処理の前後で FT-IR スペクトルの結果に大きな違いは確認できなかった。尿素原料においては、塩基処理によって全体のピークが小さくなっており、メラミン原料ではその逆に塩基処理によってピークは大きくなっていることが確認できた。

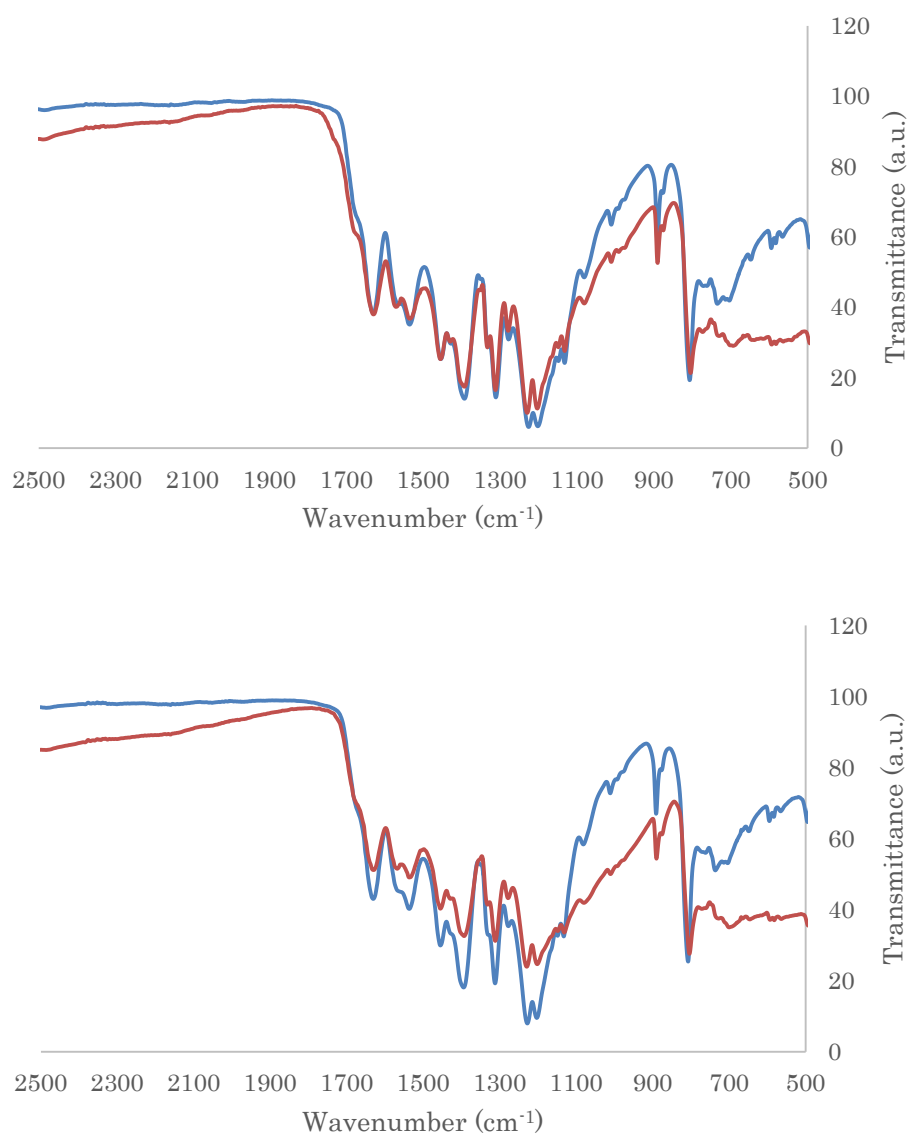




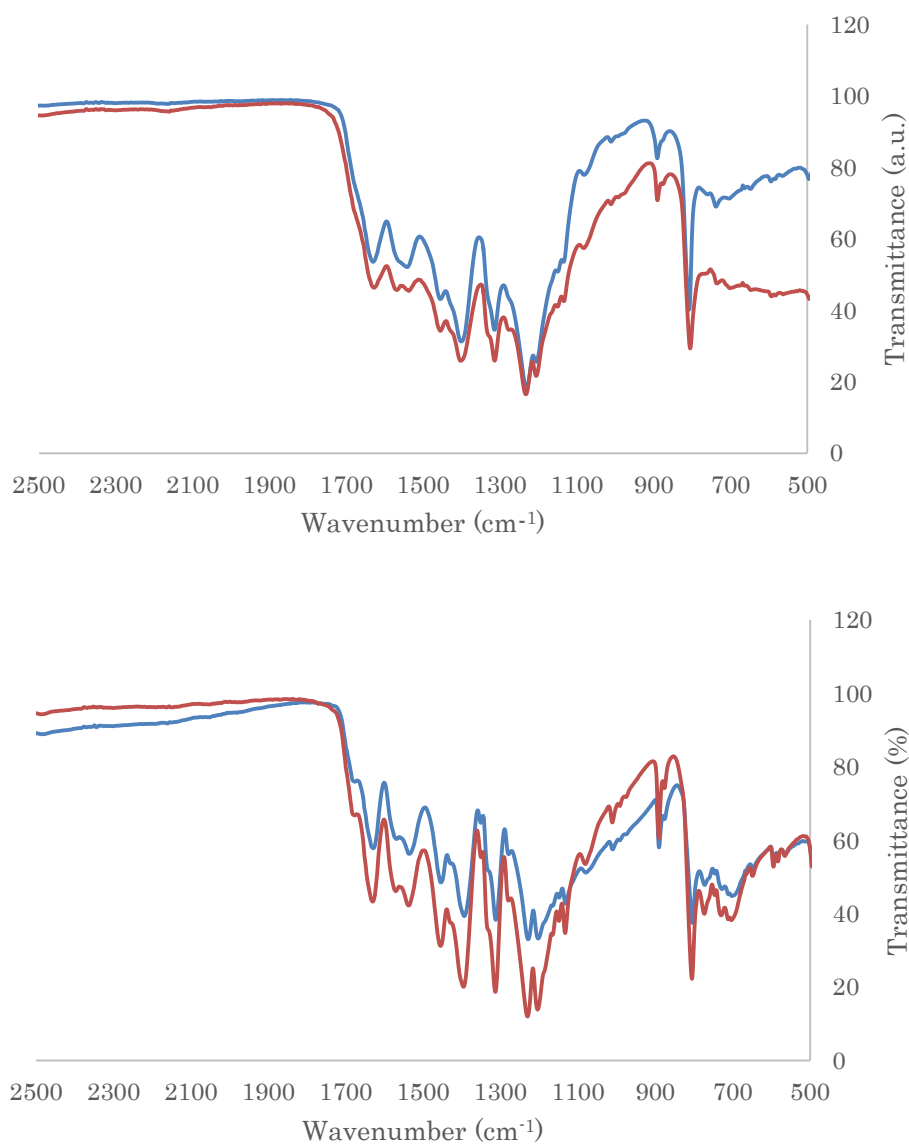
**Fig.3-2-7-1. FT-IR spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 680°C)(above), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 660°C)(below)**



**Fig.3-2-7-2. FT-IR spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 640°C)(above), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 620°C)(below).**



**Fig.3-2-7-3. FT-IR spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 600°C)(above), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 580°C)(below).**



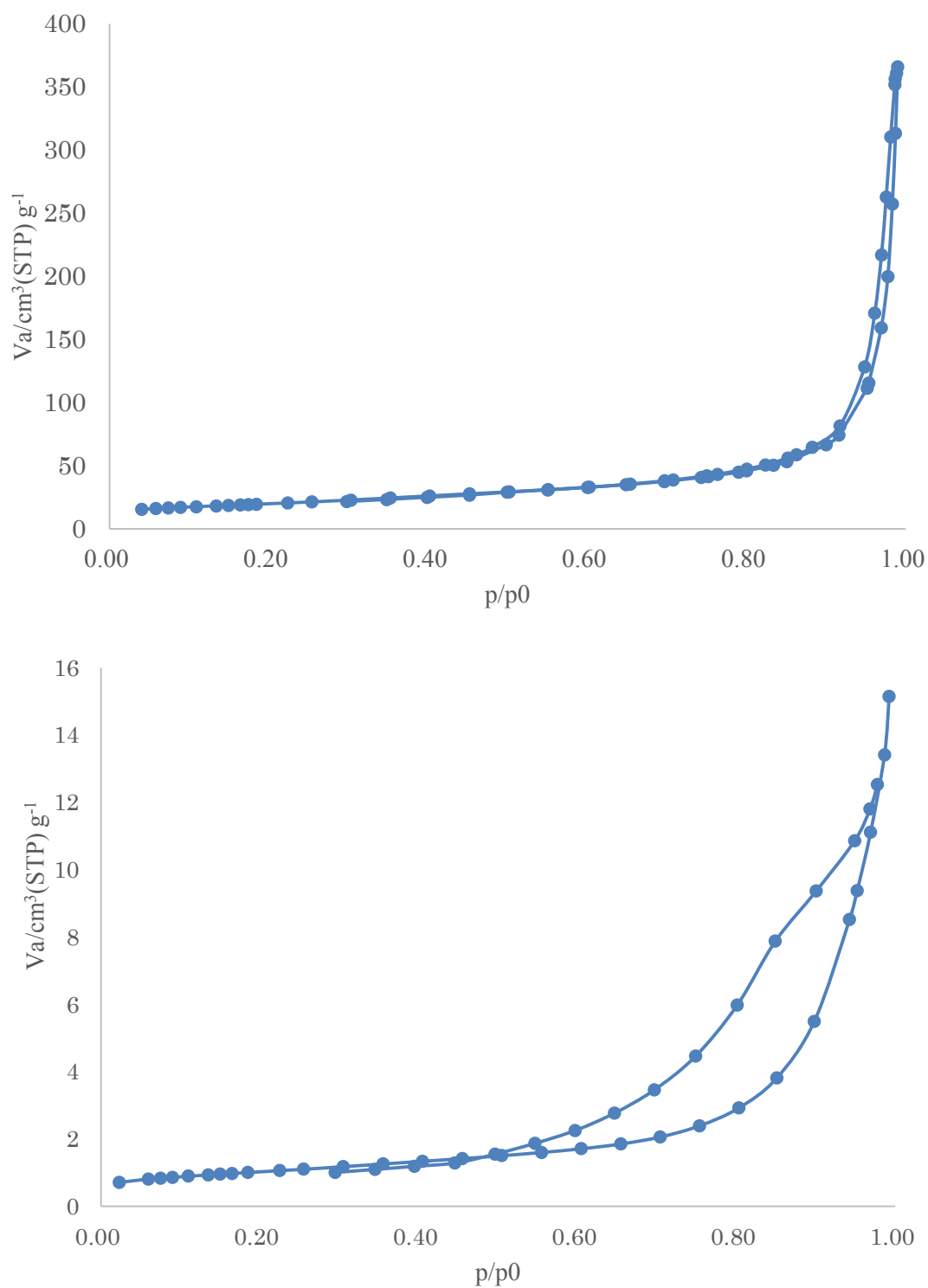
**Fig.3-2-7-4. FT-IR spectra of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (blue line) and pretreated  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (red line) (from urea, heated at  $560^\circ\text{C}$ )(above),  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (blue line) and pretreated  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (red line) (from melamine, heated at  $680^\circ\text{C}$ )(below).**

### 3-2-8 BET 測定

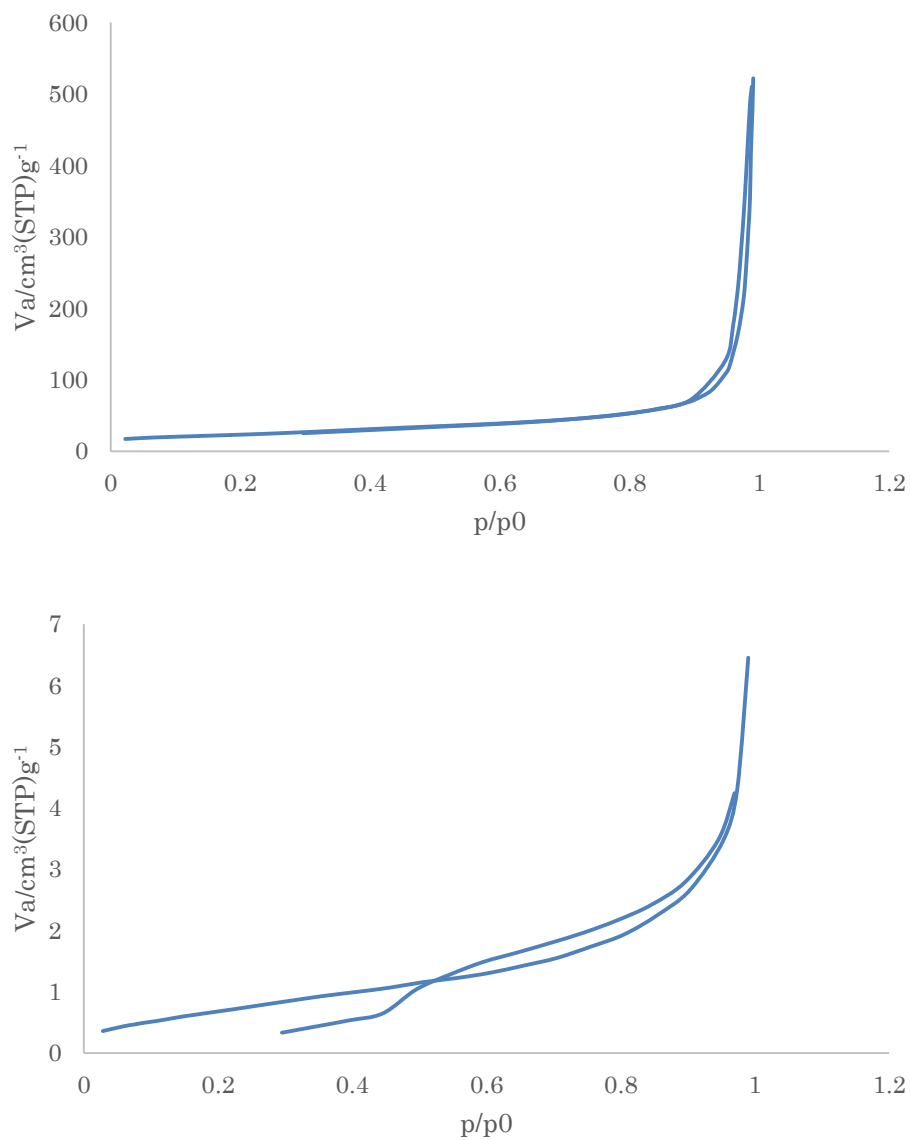
Fig.3-2-8 に各触媒の BET 測定の結果を示す。

尿素原料においては、どの焼成温度においても塩基処理によって表面積は減少しており、メラミン原料においては、塩基処理によって表面積は増加していた。

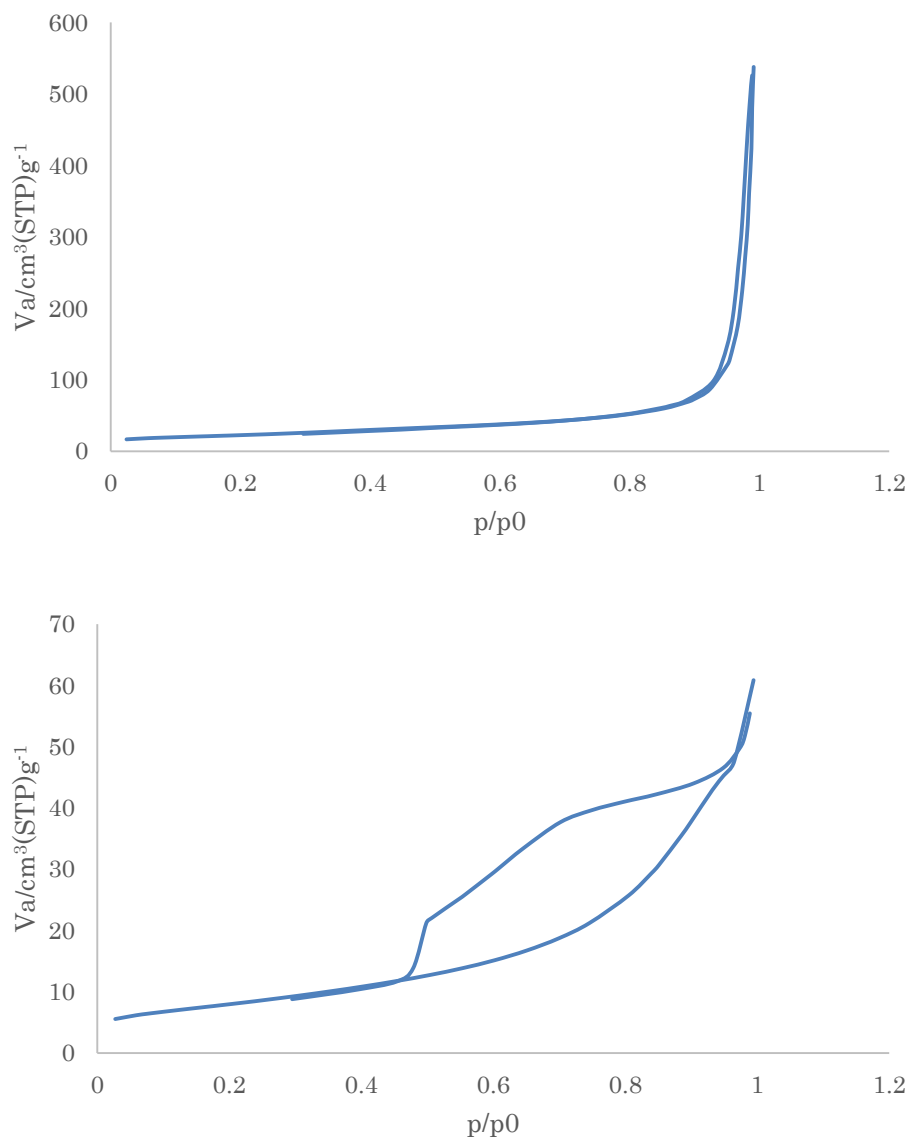
また、細孔分布のグラフからは塩基処理によって細孔の数が減少しており、細孔直径が均一化されたことが確認できた。しかし、メラミン原料においては、塩基処理による細孔の増加が確認できた。



**Fig.3-2-8-1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (above) and pretreated  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (below)(from urea, heated at  $680^\circ\text{C}$ ).**

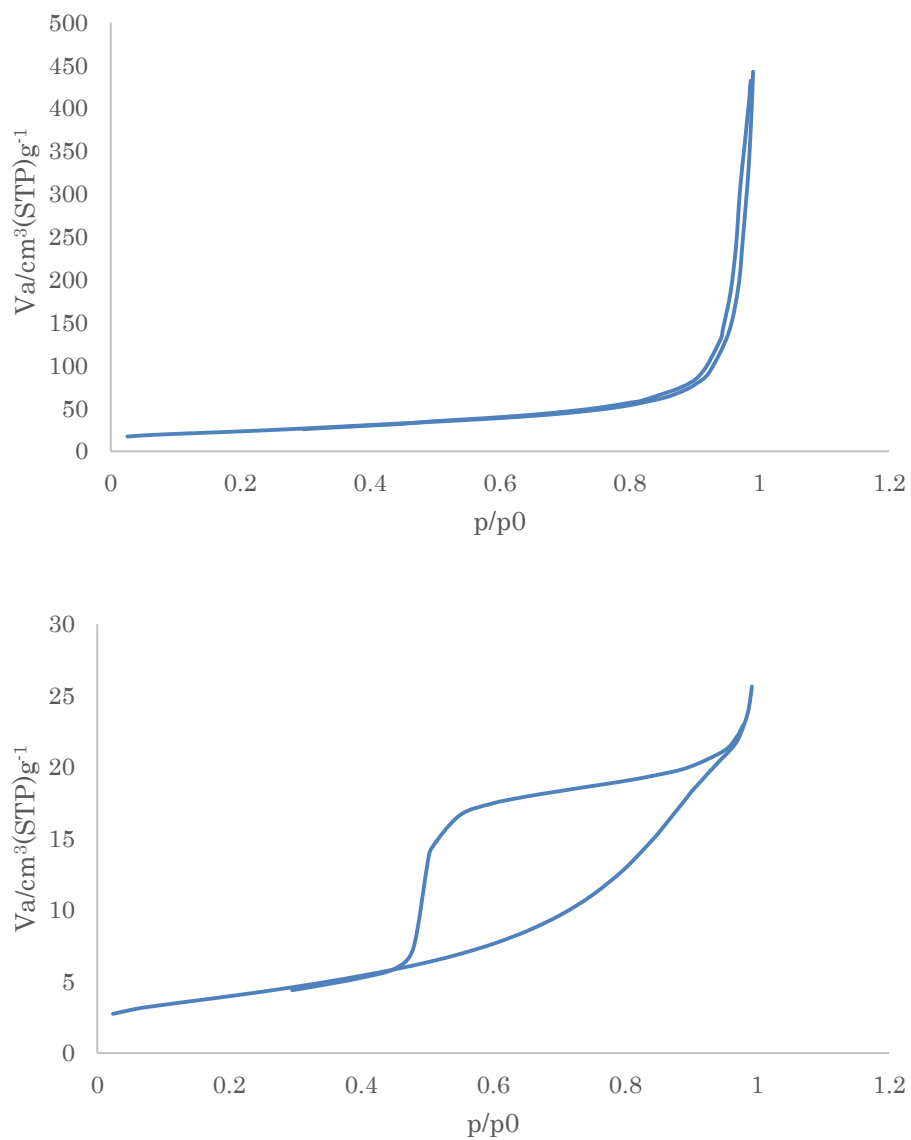


**Fig.3-2-8-2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (above) and pretreated  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (below) (from urea, heated at  $660^\circ\text{C}$ ).**

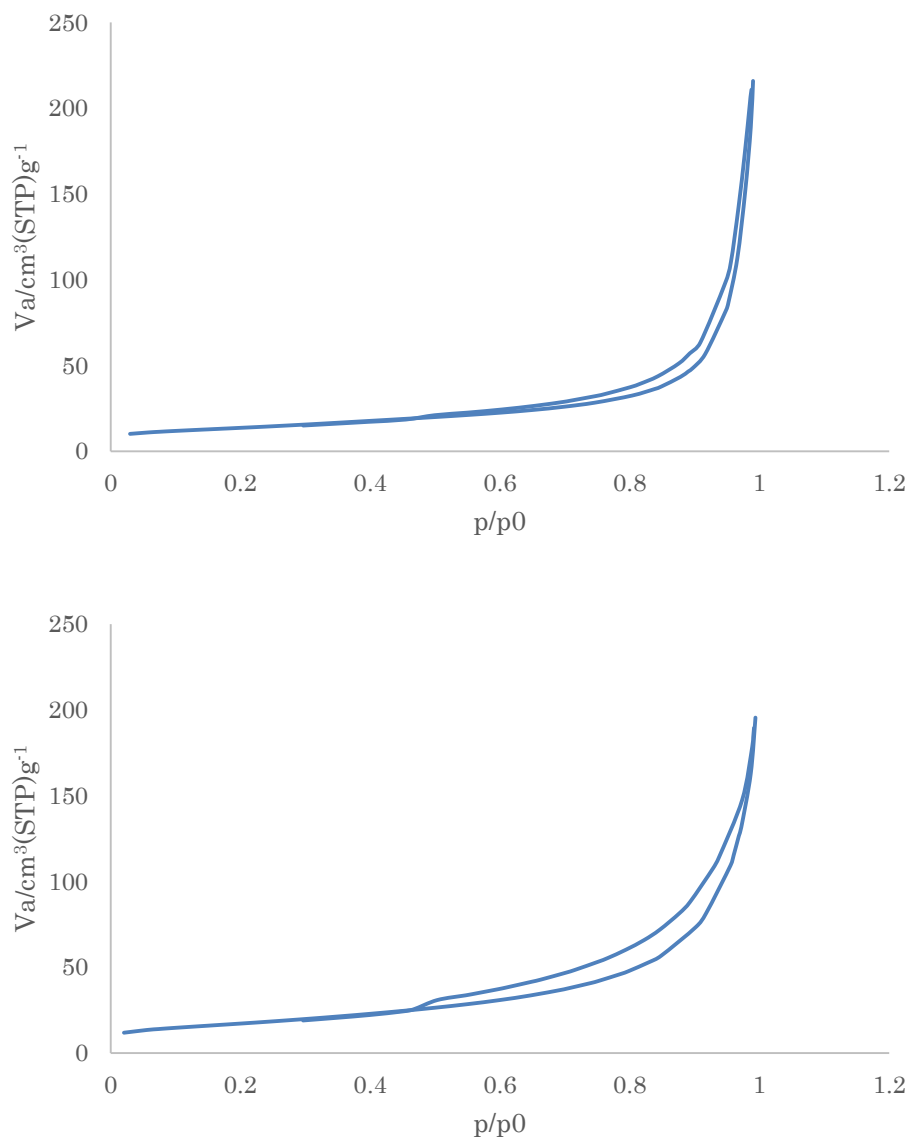


**Fig.3-2-8-3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (above) and pretreated  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (below) (from urea, heated at  $640^\circ\text{C}$ ).**

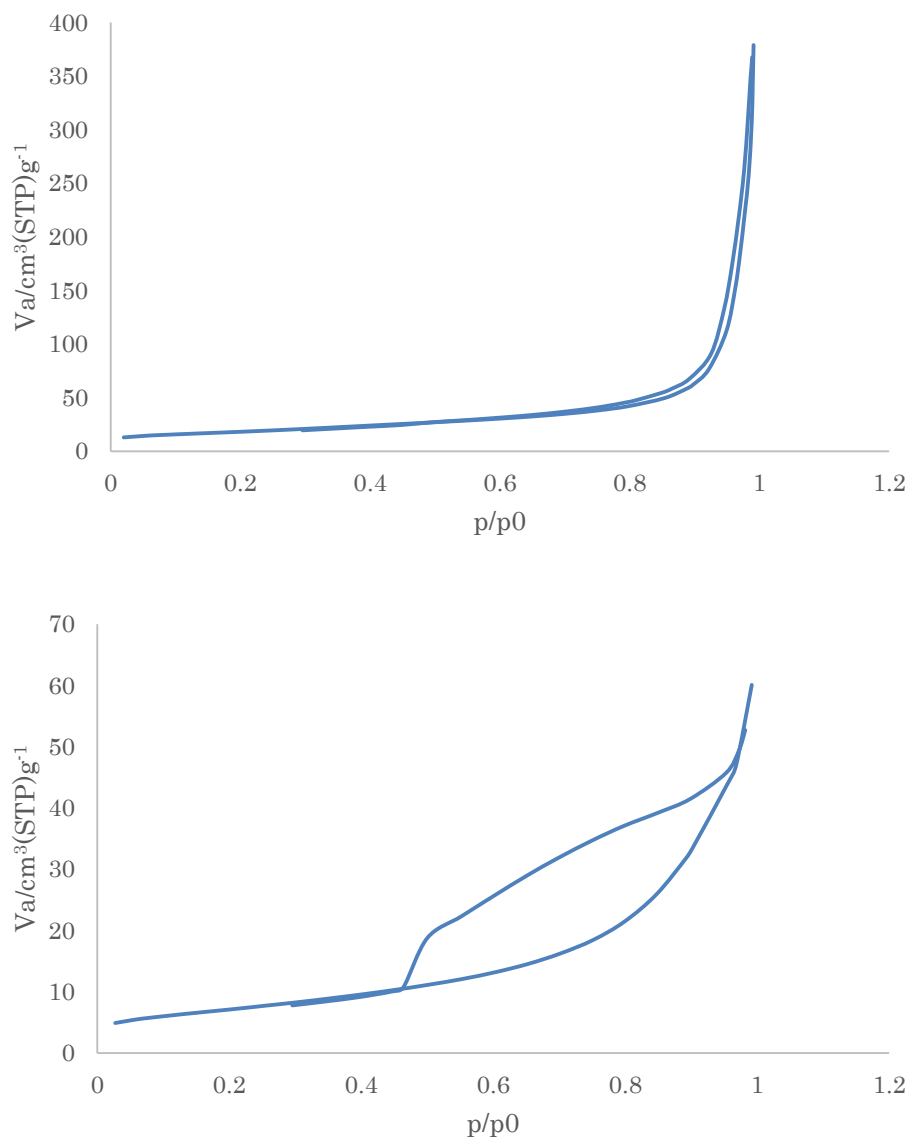




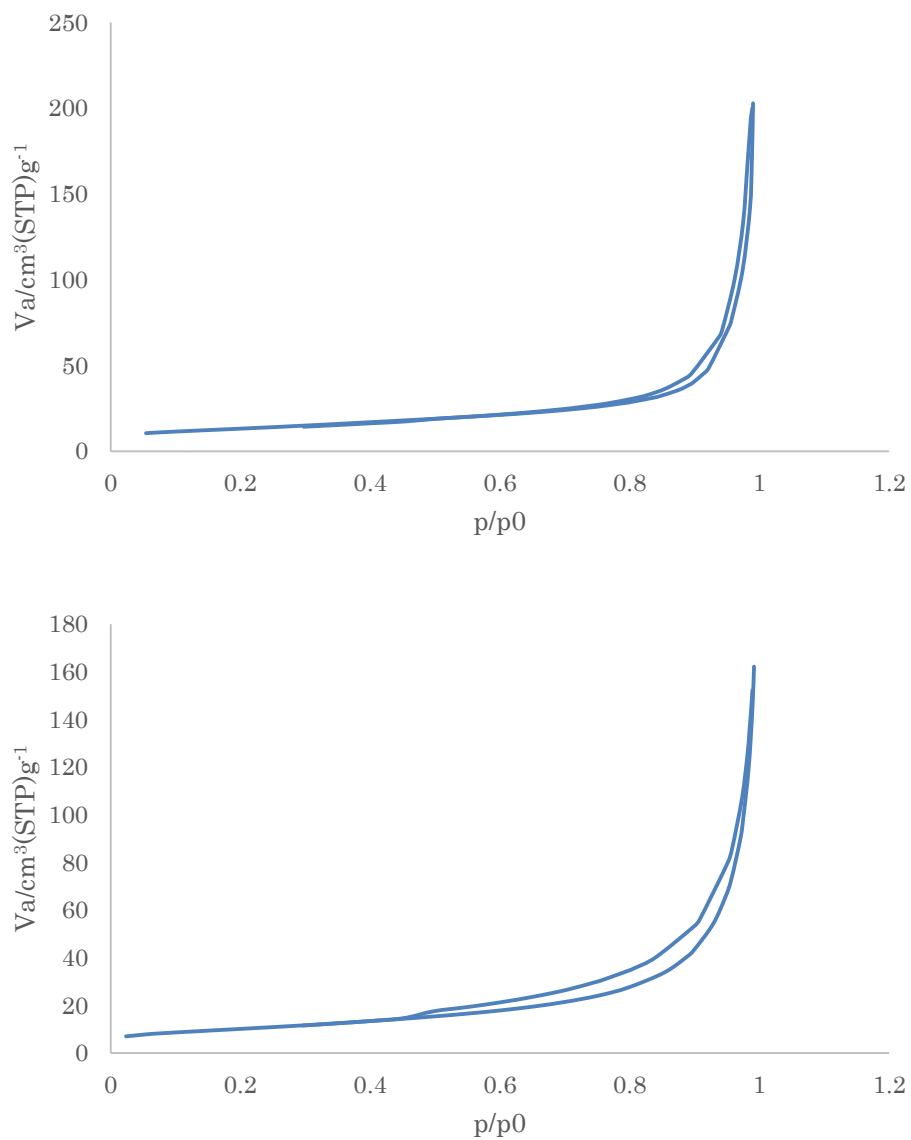
**Fig.3-2-8-4. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (above) and pretreated  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (below) (from urea, heated at  $620^\circ\text{C}$ ).**



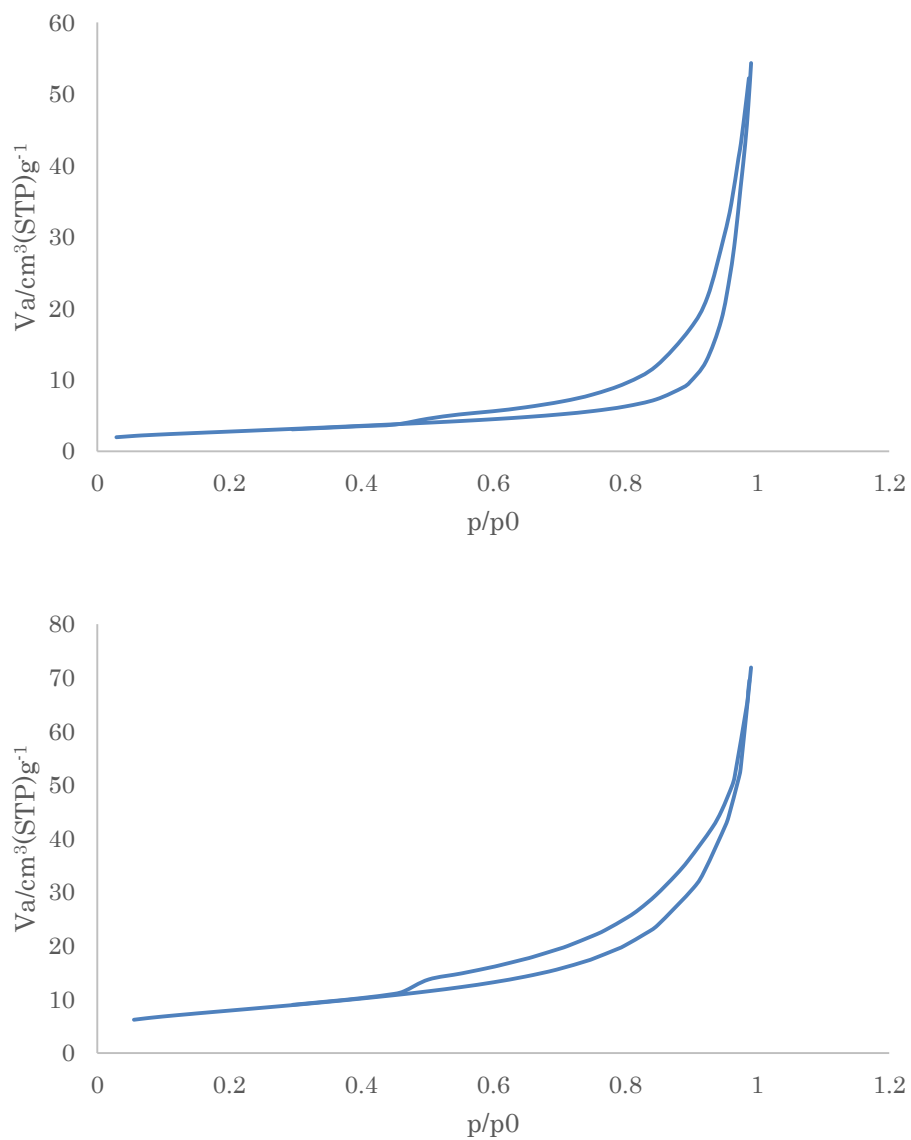
**Fig.3-2-8-5. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (above) and pretreated  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (below) (from urea, heated at  $600^\circ\text{C}$ ).**



**Fig.3-2-8-6. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (above) and pretreated  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (below) (from urea, heated at  $580^\circ\text{C}$ ).**



**Fig.3-2-8-7. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (above) and pretreated  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (below)(from urea, heated at  $560^\circ\text{C}$ ).**



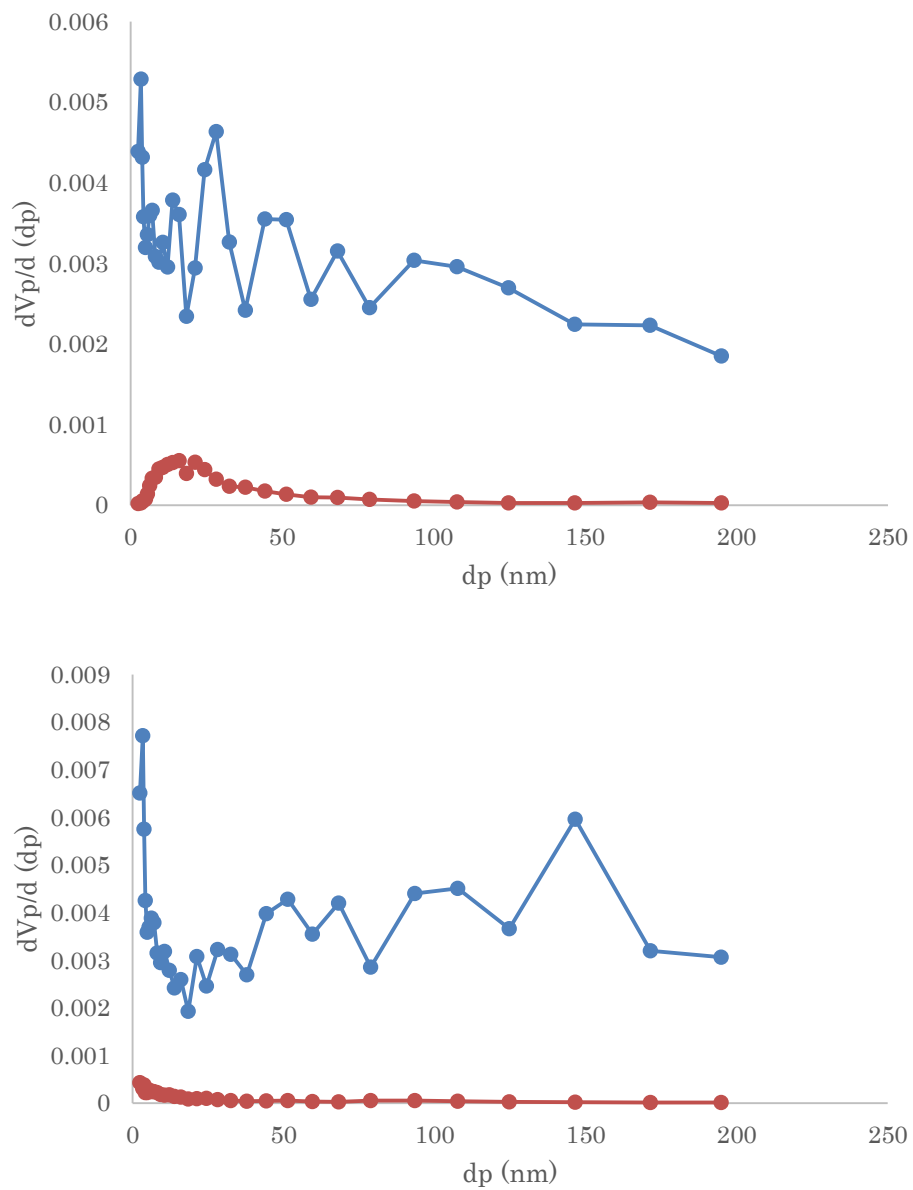
**Fig.3-2-8-8. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (above) and pretreated  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (below) (from melamine, heated at  $680^\circ\text{C}$ ).**

Table 3-2-8-1. Surface area of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from urea, heated at each temperature

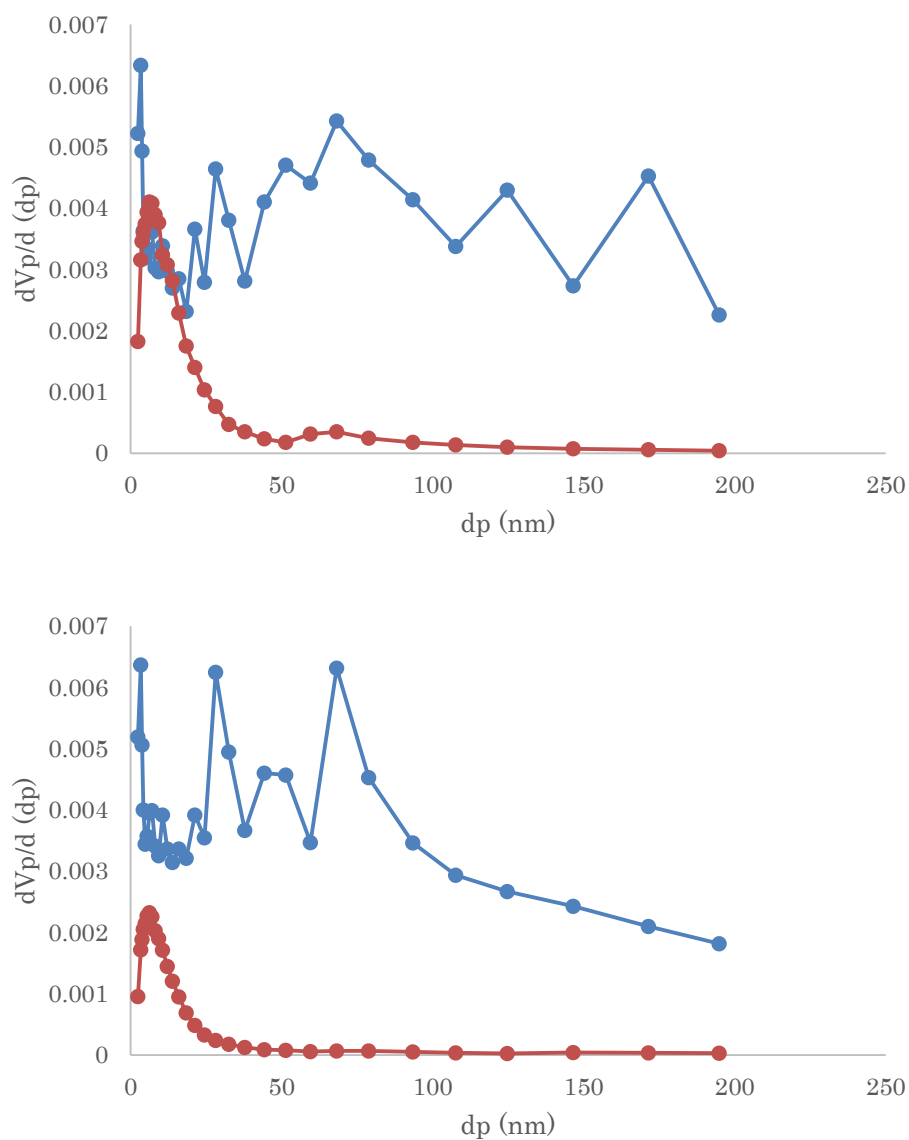
	560	580	600	620	640	660	680
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	46.4	64.1	47.8	81.6	79.6	82.5	67.0
Pretreated g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	35.8	25.6	29.4	14.4	29	2.85	3.44

Table 3-2-8-2 .Surface area of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from melamine, heated at 680°C

	680
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	22.1
Pretreated g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	41

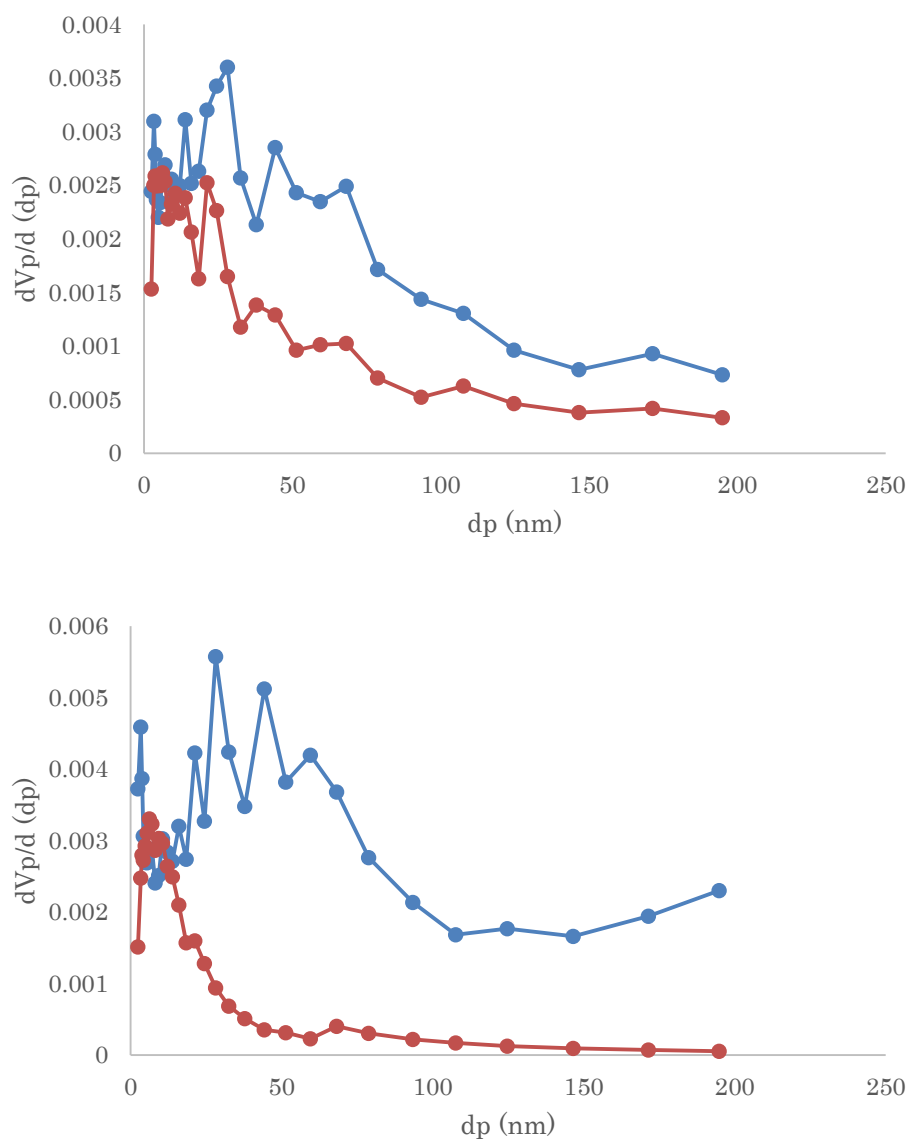


**Fig.3-2-8-9. Micro size pore distributions of  $g-C_3N_4$  (blue line) and pretreated  $g-C_3N_4$  (red line) (from urea, heated at 680°C) (above),  $g-C_3N_4$  (blue line) and pretreated  $g-C_3N_4$  (red line) (from urea, heated at 660°C)(below).**

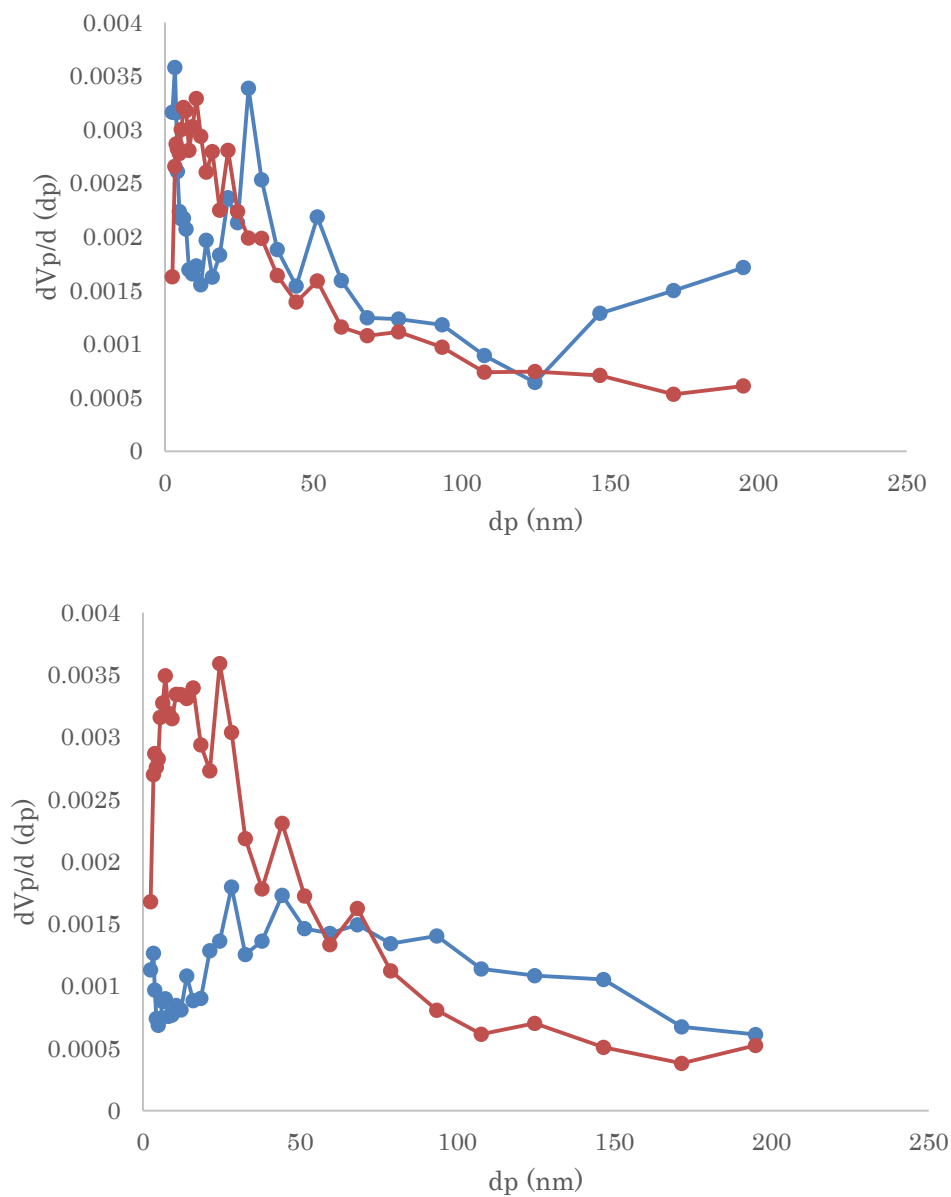


**Fig.3-2-8-10. Micro size pore distributions of  $g-C_3N_4$  (blue line) and pretreated  $g-C_3N_4$  (red line) (from urea, heated at 640°C) (above),  $g-C_3N_4$  (blue line) and pretreated  $g-C_3N_4$  (red line) (from urea, heated at 620°C) (below).**





**Fig.3-2-8-11. Micro size pore distributions of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 600°C) (above), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (blue line) and pretreated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (red line) (from urea, heated at 580°C) (below).**



**Fig.3-2-8-12. Micro size pore distributions of  $g-C_3N_4$  (blue line) and pretreated  $g-C_3N_4$  (red line) (from urea, heated at 560°C) (above),  $g-C_3N_4$  (blue line) and pretreated  $g-C_3N_4$  (red line) (from melamine, heated at 680°C) (below).**

## 第 4 章 結論

## 第4章 結論

触媒の原料、触媒の焼成温度、溶液の pH など进行操作することによって、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を用いた水溶液からの水素生成活性の向上を成し遂げた。

また、その水素生成活性向上の原因を解明した。

さらに、異なる原料、焼成温度で作製した g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の特性評価を行い、物性の特定を行った。

本実験における光触媒的水素生成において、最も高い水素生成活性を示したのは光触媒として g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (from urea, heated at 680°C)を用い、水溶液の pH を 12 とした時であり、390 μmolh<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup> の最大水素生成が確認された。これは、5.54%の量子収率に相当する値であった。

## 参考文献

1. Yujiao Zhong, Zhiqiang Wang, Jianyong Feng, Shicheng Yan, Haitao Zhang, Zhaosheng Li, Zhigang Zou, Improvement in photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prepared from protonated melamine, *Applied Surface Science* 295 (2014) 253– 259
2. Hongjian Yan, Haoxin Yang, TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite materials for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) L26–L29
3. Xue Lu Wang, Wen Qi Fang, Hai Feng Wang, Haimin Zhang, Huijun Zhao, Yefeng Yao and Hua Gui Yang, Surface Hydrogen bonding can enhance photocatalytic H<sub>2</sub> evolution efficiency, *Journal of materials chemistry A* (2013) 14089-14096
4. Taizo Sano, Sakiko Tsutsuzi, Kazuhide Koike, Tsutomu Hirakawa, Yoshiyuki Teramoto, Nobuaki Negishi and Koji Takeuchi, Activation of graphitic carbon nitride by alkaline hydrothermal treatment for photocatalytic NO oxidation in gas phase, *Journal of materials chemistry A* (2013) 6489-6496

## 謝辞

本研究を行うにあたり、終始御指導頂きました金子聡教授、勝又英之准教授、鈴木透助教、藤田由紀子技官の諸先生方には多大なご協力、御指導頂き心から感謝致します。そして、研究生活でお世話になった西尾友志博士、森澤論博士、Abdus Samad 博士、M2 荻野勇紀さん、佐々木隆浩さん、星山信幸さん、M1 の立石一希さん、古川真衣さん、三ツ山智貴さん、学部 4 年生の江川有輝さん、木村貴明さん、小松万祐さん、中井優人さん、橋本果奈さん、松田隼門さん、村上恵里さん、山本達彦さん、Yang Zhibin さん、研究生の Md. Ashraful Islam Molla さんに深く感謝致します。最後に、学生生活を支えてくださった家族に深く感謝致します。ありがとうございました。