

ヘテロ接合型芳香環修飾グラファイト状窒化炭素光触媒による可視光水素生成に関する研究

令和4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 分析環境化学研究室

研究領域 F: 先進物質・先進材料

421M325 佐藤 元紀

目次

第 1 章	序論	1
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	6
1.4	半導体光触媒	10
1.4.1	光触媒とは	10
1.4.2	グラファイト状窒化炭素(g-C ₃ N ₄)	11
1.5	本研究の目的	12
第 2 章	実験	13
2.1	実験試薬及び使用器具	13
2.1.1	実験試薬	13
2.1.2	使用器具	14
2.2	触媒の調製方法	15
2.2.1	尿素由来 g-C ₃ N ₄ (U)の調製手順	15
2.2.2	チオ尿素由来 g-C ₃ N ₄ (T)の調製手順	16
2.2.3	ヘテロ接合型 g-C ₃ N ₄ (UT)の調製手順	17
2.2.4	尿素由来芳香環修飾 g-C ₃ N ₄ (UPh)の調製手順	18
2.2.5	チオ尿素由来芳香環修飾 g-C ₃ N ₄ (TPh)の調製手順	19
2.2.6	ヘテロ接合型芳香環修飾 g-C ₃ N ₄ (UTPh)の調製手順	20
2.3	光触媒活性評価	21
2.3.1	水素生成実験	21
2.3.2	サイクル実験	23
2.3.3	量子収率測定	23
2.4	電気化学的測定	23
第 3 章	結果と考察	24
3.1	特性評価	24
3.1.1	粉末 X 線回折分析	24
3.1.2	フーリエ変換赤外分光分析	26
3.1.3	X 線光電子分光分析	27
3.1.4	走査型電子顕微鏡	30
3.1.5	透過型電子顕微鏡	31
3.1.6	窒素吸脱着測定	32
3.1.7	紫外可視分光分析	35
3.1.8	Mott-Schottky plot	36
3.1.9	価電子帯光電子分光分析	38
3.1.10	バンド構造	39

3.1.11	フォトルミネッセンス測定.....	40
3.1.12	時間分解フォトルミネッセンス測定.....	41
3.1.13	電気化学インピーダンス分光分析.....	43
3.1.14	過渡光電流応答測定.....	44
3.1.15	電子スピン共鳴測定.....	45
3.2	光触媒活性評価.....	46
3.2.1	光触媒的水素生成.....	46
3.2.1.1	焼成条件の検討.....	47
3.2.1.2	尿素・チオ尿素の最適混合比の検討.....	48
3.2.1.3	<i>N</i> -フェニルチオ尿素の最適量の検討.....	49
3.2.1.4	反応系の検討.....	50
3.2.1.5	1 m ² あたりの水素生成速度.....	51
3.2.2	再利用性評価.....	52
3.2.2.1	サイクル実験.....	52
3.2.2.2	サイクル実験後の特性評価.....	53
3.2.3	量子収率測定.....	54
3.3	光触媒活性向上機構.....	55
第4章	結論	57
参考文献	58
本研究に関する発表	60
謝辞	61

第1章 序論

1.1 地球環境と水素エネルギー

近年、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、NO_x、SO_x による酸性雨、酸性霧及び CO₂ による地球温暖化などの問題が大きく取り上げられている。特に地球温暖化問題については、大気中の CO₂ 濃度の上昇が最大の原因と考えられていることから、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と言える。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 CO₂ が生成され大気中に放出され、現在のその濃度は 350 ppm である。これが地球温暖化につながっている。現在、CO₂ 放出量は地球の持つ処理能力をはるかに超え、CO₂ 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 CO₂ の濃度は現在の 2 倍となり、地球の年平均気温が 2-3℃上昇するものと予測されている。このような地球温暖化に伴い、極氷や氷河の融解によって、海面が 1-2 m 上昇し、日本の海岸では 26%の砂浜が失われるなどかなり大きな気象変動が予測される。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結国会議(COP15)がデンマークの首都、コペンハーゲンで開催され、世界各国は CO₂ 削減に対して国際的な枠組みと積極的な削減目標を掲げ、コペンハーゲン合意が承認された。この会議において、各国は、2020 年までの温室効果ガス (GHG) 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 CO₂ などの GHG の排出量は、CO₂ 換算で約 13 億 7400 万トンであった。この値は、前年度と比較して 2.4%増加し、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 CO₂ 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ことは、困難な状況となっている。

CO₂ の排出量を削減し、地球温暖化を防ぐためには、当面、CO₂ 排出量の少ないエネルギー源への転換を図るのと共に、産業分野はもとより、各家庭において、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元の水に戻り、自然環境の循環作用に何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、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%の発電効率が達成されている。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持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発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

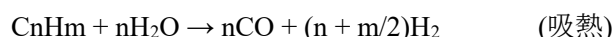
水素エネルギーは燃料電池との組み合わせにより、地球温暖化を防止する最も有望な次世代燃料として期待されている。今後、水素エネルギーシステムが普及していくと、当然、水素の需要も増加する。この需要を満たす量の水素をどのように製造していくかが、水素エネルギーシステムの普及にとって大きな課題であり、またその方式は水素エネルギーシステム導入の効用を大きく左右すると考えられている。

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、①化石資源改質として水蒸気改質、部分酸化、自己熱改質、②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、③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。

① 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 H_2/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。

②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。

➤ 水分解による光触媒的水分解

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。太陽の放射しているエネルギーは $3.8 \times 10^{26} \text{ J s}^{-1}$ 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。

③ 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、どうやって製造するのがポイントになる。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る。そして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

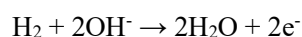
燃料電池は、乾電池などの一次電池や鉛蓄電池などの二次電池とは異なり、水素などの燃料と酸素などの酸化剤を供給し続けることで継続的に電力を取り出すことができる。また、熱機関を用いる通常の発電システムと異なり、化学エネルギーから電気エネルギーへの変換途上で熱エネルギーや運動エネルギーという形態を経ないため、熱機関特有のカルノー効率に依存しないので、発電効率が高く、システム規模の大小にあまり影響されず、騒音や振動も少ない。そのため、ノートパソコン、携帯電話などの携帯機器から、自動車、民生用・産業用コジェネレーション、発電所まで多様な用途・規模をカバーするエネルギー源として期待されている。

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。

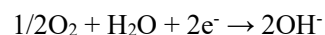
➤ アルカリ型燃料電池(AFC)

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 CO_2 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。燃料源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)

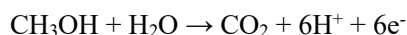
イオン伝導性を有する高分子膜を電解質として用いる燃料電池のことである。固体高分子膜は、燃料極で生成したプロトンが空気極へと移動する働きを持つ。現在では、プロトン伝導性の高さと安定性から、主にナフィオンなどのスルホン酸基を持ったフッ素系ポリマーが用いられることが多い。燃料に水分を含ませる必要があるため、0℃以下、または 100℃以上での使用が困難であるというのが欠点である。そのため、無加湿・中高温条件において使用可能な高分子膜の開発が急務である。燃料極はカーボンブラック担体上に白金触媒、あるいはルテニウム-白金合金を担持したものが用いられる。空気極はカーボンブラック担体上に白金を担持したものが用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

熱原料として水素、天然ガス、ガソリン、石炭、メタノールなどを使用できるが、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 CO 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 CO 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。

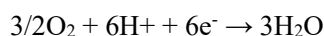
➤ 直接メタノール型燃料電池(DMFC)

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。

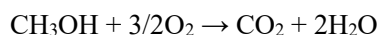
・燃料極反応



・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)

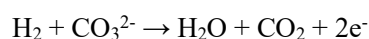
電解質としてリン酸を用いる。動作温度は 200℃程度で、発電効率は、約 40%LHV である。源燃料としては水素、天然ガス、ガソリン、メタノールなどを使用できるが、固体高分子型燃料電池と同様に白金を触媒としているため、燃料中に CO が存在すると触媒の

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。

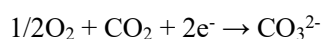
➤ 熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)

プロトンの代わりに炭酸イオン(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 $600^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 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 CO 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 CO_2 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 CO_2 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なものである。

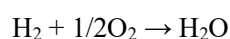
・燃料極反応



・空気極反応



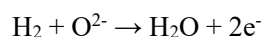
・全電池反応



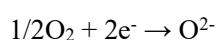
➤ 固体酸化物型燃料電池(SOFC)

動作温度は $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 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。

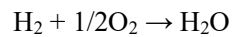
・燃料極反応



・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

1.4.1 光触媒とは

1972 年、本多氏・藤島氏による、光照射下での TiO_2 電極を用いた水素・酸素生成が発見されて以来、半導体光触媒は環境・エネルギー分野で高い関心を得ている。環境面では、光酸化による汚染物質の除去、エネルギー面では光触媒水分解による、水素・酸素生成といった太陽光エネルギー変換が注目されている。

触媒の条件として、(1)反応速度を高め、通常は起こりにくい反応を起こるようにしたりする、(2)自身は分解せず繰り返し作用する、がある。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を光のエネルギー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、暗所で熱力学的に起こらないような反応を可能にする。

様々な種類の光触媒があるが、光触媒として、現在、最も研究されているのが TiO_2 である。 TiO_2 は価電子帯が十分に貴電位側に位置しているため、酸化力が高くほとんどの有機物を CO_2 まで分解することが可能であること、化学的安定性が高いこと、人体や環境に対して無毒であること、低コストことから、応用への高い潜在性を示している。しかし、有機物の分解等に高い触媒活性を示すアナターゼ型 TiO_2 が吸収することができる光の波長は 387 nm 以下であり、太陽光や蛍光灯では、ほとんど発生することができず、太陽光に関しては、全波長の僅か 3%程度である。 TiO_2 光触媒の実用化として、アセトアルデヒドやホルムアルデヒドなどの有害物質の除去や室内の防臭などが考えられているが、室内の利用であるため光源として利用することができるのは太陽光や蛍光灯などに限られる。そのため、近年多くの研究者が可視光に応答する光触媒の開発に目を向けている。

1.4.2 グラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)

非金属光触媒であるグラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)光触媒は、適切なバンドギャップ (2.75 eV)を持ち波長 450 nm 以下の光を吸収することができる。加えて g-C₃N₄ は高い化学、熱安定性、及び優れた電子的特性を示す。また g-C₃N₄ は比較的安価であるメラミンや尿素などの有機化合物を焼成することにより得られることから、コストの低さと調製の簡易さに優位性を持っている。しかし、g-C₃N₄は光生成電子正孔対の高い再結合速度に悩まされており、それによる低い光触媒活性が課題となっている。この課題を解決するために、金属、もしくは非金属担持、共重合、半導体カップリング、ナノ構造設計といった多くの手法が試されている。その中で、最も高効率であり簡便な手法の一つに担持法が挙げられる。特に貴金属担持は電子を最も効率よく捕捉し、光生成電子正孔の分離速度を向上させる。しかし、高コストであり実用化は困難である。そのため近年、非金属元素を担持した g-C₃N₄ の新規調製法が盛んに報告されている。この修飾法は g-C₃N₄ の光吸収を促進させ、電荷キャリア移動速度と光触媒活性を向上させる。加えて g-C₃N₄ の低い光触媒活性の原因としてその低い比表面積が挙げられ、バルク状 g-C₃N₄ は大きな粒子サイズを持つことから、光触媒活性向上が制限されている。過去の研究から、直接熱分解によりバルク状 g-C₃N₄ を調製した後に、熱分解とは異なる温度で熱剥離処理を施すことで、特有な電子構造と高い比表面積をもつ g-C₃N₄ ナノシートが得られることが報告されている。他にも、化学的発泡法を用いた多孔質構造の合成が報告されている。層状素材の前駆体を不安定状態で熱処理することにより、加熱中に気体を発生させながら分解する。その発生した化学気体が孔を形成することで、多孔質構造を形成することがわかっている。また、塩基性溶液条件下で g-C₃N₄ を加熱攪拌することにより、g-C₃N₄ ナノシートの調整を行うことができるという報告されている。

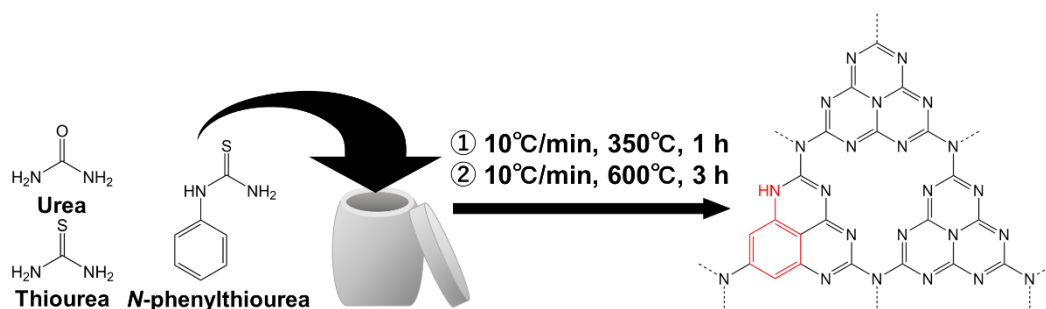
1.5 本研究の目的

近年、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。

また、様々な光触媒による水素生成に関する研究がなされているが、そのほとんどが太陽光の僅か 4~7% を占める紫外光にのみ反応し、太陽光利用効率が低いという問題点がある。そのため、太陽光の大部分である可視光領域以上で反応する光触媒系が望まれている。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。

前述より、太陽光の有効利用への吸収波長拡大、室内光における反応促進に向けて、可視光に応答する金属を含まない光触媒である $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は大きな関心を集めている。しかしながら、低い比表面積と光生成電子正孔対の高い再結合速度が課題になっている。

これらの問題を解決するために、本研究では、出発物質として尿素とチオ尿素を用いることでアイソタイプヘテロ接合を構築し、さらに芳香環修飾を施すことにより、ヘテロ接合型芳香環修飾 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (UTPh) を調製した (Scheme 1)。ヘテロ接合の形成と芳香環修飾を同時に行うことで、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の欠点を改善し、光触媒的水素生成能の向上を目的とする。



Scheme 1. Preparation of intramolecular heterojunction formation and aromatic ring-modified $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (UTPh).

第2章 実験

2.1 実験試薬及び使用器具

2.1.1 実験試薬

• 尿素	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	富士フィルム和光純薬(株)
• チオ尿素	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	半井化学薬品(株)
• <i>N</i> -フェニルチオ尿素	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2$	Aldrich
• ヘキサクロロ白金酸	H_2PtCl_6	富士フィルム和光純薬(株)
• トリエタノールアミン	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	富士フィルム和光純薬(株)
• リン酸水素二カリウム	K_2HPO_4	ナカライテスク(株)
• 2-プロパノール	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	富士フィルム和光純薬(株)
• ナフイオン溶液	$\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{S} \cdot \text{C}_2\text{F}_4$	Aldrich
• 硫酸ナトリウム	Na_2SO_4	ナカライテスク(株)
• 塩化カリウム	KCl	(株)イーシーフロンティア
• エタノール	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	富士フィルム和光純薬(株)
• 窒素	N_2	川瀬産業(株)
• 蒸留水	H_2O	

2.1.2 使用器具

• 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	SHIMAZU
• マイクロシリンジ	MA-GANO25	ITO Co.
• メノウ乳鉢		アズワン(株)
• 電気炉	FT-101	フルテック(株)
• ガスクロマトグラフ	GC320	ジーエルサイエンス(株)
(Thermal Conductivity Detector, TCD)		
分析対象	H ₂	
カラム充填剤	Molecular Sieve 5A	Mesh 60-80
TCD ブリッジ電流	80 mA	
カラム温度	50℃	
インジェクト温度	50℃	
キャリアーガス	Ar (99.9%)	
分析時間	15 min	
分析サンプル量	250 μ L	
• X 線回折装置	Ultima IV	RIGAKU
• 紫外可視分光光度計	V-750	日本分光(株)
• 走査型電子顕微鏡	S-4300	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	FP-8500	日本分光(株)
• 透過型電子顕微鏡	JEM-1011	日本電子(株)
• フーリエ変換型赤外線分光装置	SPECTRUM 100	Perkin Elmer
• 窒素吸脱着測定	BELSORP-mini II	Microtrac BEL
• ガス/蒸気吸着 前処理装置	BELSORP-vac II	BEL JAPAN
• 遠心分離機	R73584-A000	KUBOTA
• 超音波洗浄機	SUP-10	SHIBATA
• 蛍光寿命測定装置	C11367-21	浜松ホトニクス(株)
• 電子スピン共鳴装置	Magnettech ESR 5000	BRUKER
• 電気化学的測定装置	VersaSTAT 3	(株)東陽テクニカ
• 参照電極 (Ag/AgCl)	E-7A	(株)イーシーフロンティア

2.2 触媒の調製方法

2.2.1 尿素由来 g-C₃N₄ (U)の調製手順

U の調製方法を Fig. 2.2.1 に示す。

1. 尿素 12 g をアルミナるつぼに入れ、アルミ箔で包み、蓋をした後、電気炉で 350℃、1 時間 (10℃ min⁻¹)、続けて 600℃、3 時間 (10℃ min⁻¹)の条件で焼成した。
2. 得られた焼成物を均一化することで U 粉末を得た。

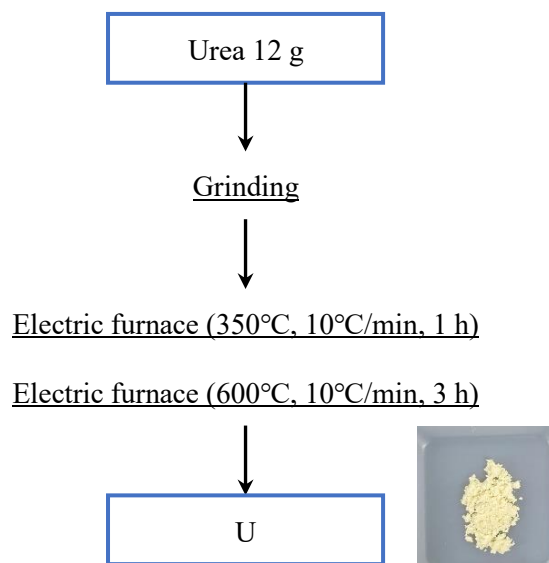


Fig. 2.2.1. Preparation of U.

2.2.2 チオ尿素由来 g-C₃N₄ (T)の調製手順

U の調製方法を Fig. 2.2.2 に示す。

1. チオ尿素 12 g をアルミナるつぼに入れ、アルミ箔で包み、蓋をした後、電気炉で 350℃、1 時間 (10℃ min⁻¹)、続けて 600℃、3 時間 (10℃ min⁻¹)の条件で焼成した。
2. 得られた焼成物を均一化することで T 粉末を得た。

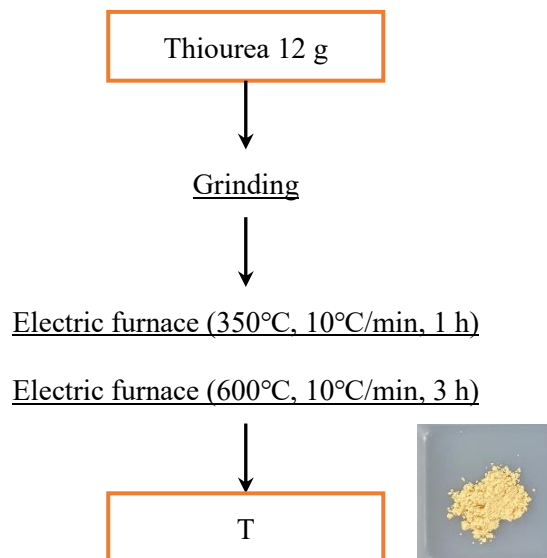


Fig. 2.2.2. Preparation of T.

2.2.3 ヘテロ接合型 g-C₃N₄ (UT)の調製手順

UT の調製方法を Fig. 2.2.3 に示す。

1. 尿素 9 g、チオ尿素 3 g をアルミナるつぼに入れ、アルミ箔で包み、蓋をした後、電気炉で 350°C、1 時間 (10°C min⁻¹)、続けて 600°C、3 時間 (10°C min⁻¹)の条件で焼成した。
2. 得られた焼成物を均一化することで UT 粉末を得た。

また、尿素の量 (x = 6, 9 g)とチオ尿素の量(y = 6, 9 g)を変えた UT 粉末 (U_xT_y)も同様の条件で合成した。尿素 9 g、チオ尿素 3 g の場合(U₉T₃)、UT と表記する。

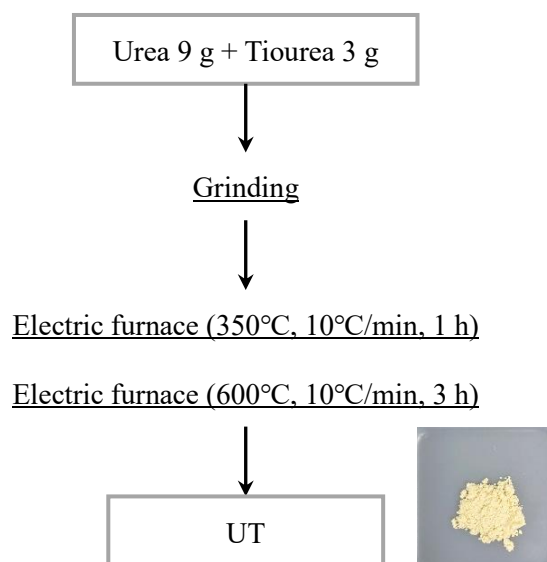


Fig. 2.2.3. Preparation of U_xT_y.

2.2.4 尿素由来芳香環修飾 g-C₃N₄ (UPh)の調製手順

UPh の調製方法を Fig. 2.2.4 に示す。

1. 尿素 12 g、*N*-フェニルチオ尿素 100 mg をアルミナるつぼに入れ、アルミ箔で包み、蓋をした後、電気炉で 350℃、1 時間 (10℃ min⁻¹)、続けて 600℃、3 時間 (10℃ min⁻¹)の条件で焼成した。
2. 得られた焼成物を均一化することで UPh 粉末を得た。

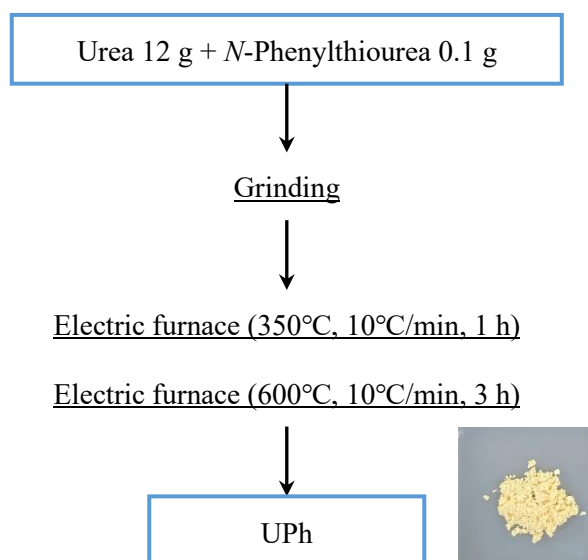


Fig. 2.2.4. Preparation of UPh.

2.2.5 チオ尿素由来芳香環修飾 g-C₃N₄ (TPh)の調製手順

UPh の調製方法を Fig. 2.2.5 に示す。

1. チオ尿素 12 g、*N*-フェニルチオ尿素 100 mg をアルミナるつぼに入れ、アルミ箔で包み、蓋をした後、電気炉で 350℃、1 時間 (10℃ min⁻¹)、続けて 600℃、3 時間 (10℃ min⁻¹)の条件で焼成した。
2. 得られた焼成物を均一化することで TPh 粉末を得た。

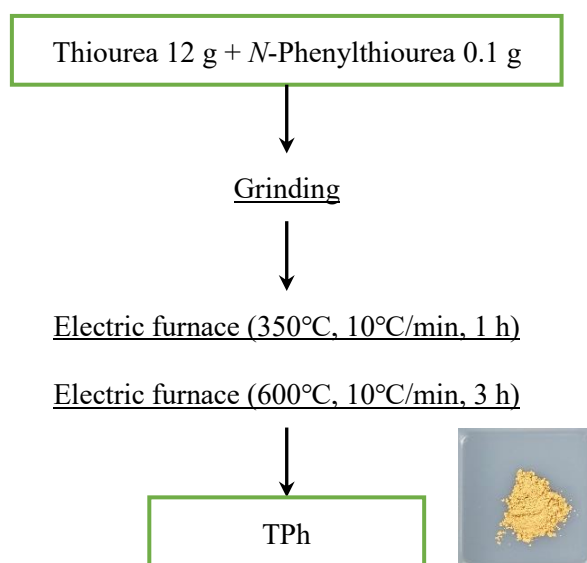


Fig. 2.2.5. Preparation of TPh.

2.2.6 ヘテロ接合型芳香環修飾 g-C₃N₄ (UTPh)の調製手順

UTPh の調製方法を Fig. 2.2.6 に示す。

1. 尿素 9 g、チオ尿素 3 g、*N*-フェニルチオ尿素 100 mg をアルミナるつぼに入れ、アルミ箔で包み、蓋をした後、電気炉で 350°C、1 時間 (10°C min⁻¹)、続けて 600°C、3 時間 (10°C min⁻¹)の条件で焼成した。
2. 得られた焼成物を均一化することで UTPh 粉末を得た。

また、尿素の量 ($x = 1, 3, 6, 9, 11$ g)、チオ尿素の量($y = 1, 3, 6, 9, 11$ g)、*N*-フェニルチオ尿素の量 ($z = 0.05, 0.1, 1.5, 0.2$ g)を変えた UTPh 粉末 ($U_xT_yPh_z$)も同様の条件で合成した。尿素 9 g、チオ尿素 3 g、*N*-フェニルチオ尿素 0.1 g の場合($U_9T_3Ph_{0.1}$)、UTPh と表記する。

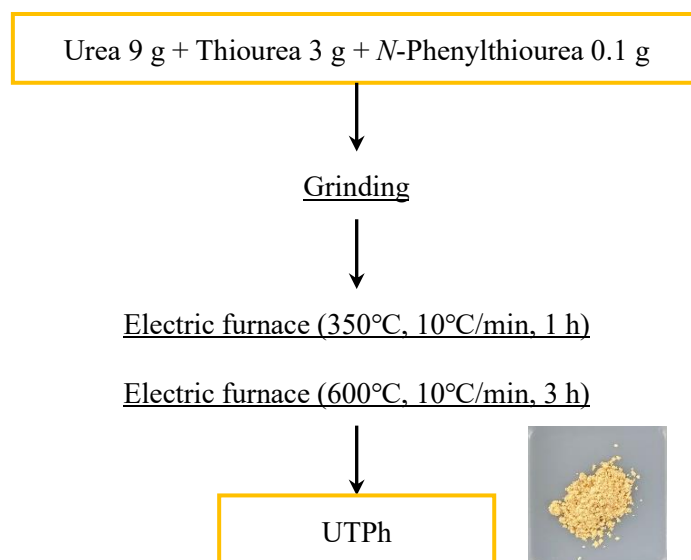


Fig. 2.2.6. Preparation of $U_xT_yPh_z$.

2.3 光触媒活性評価

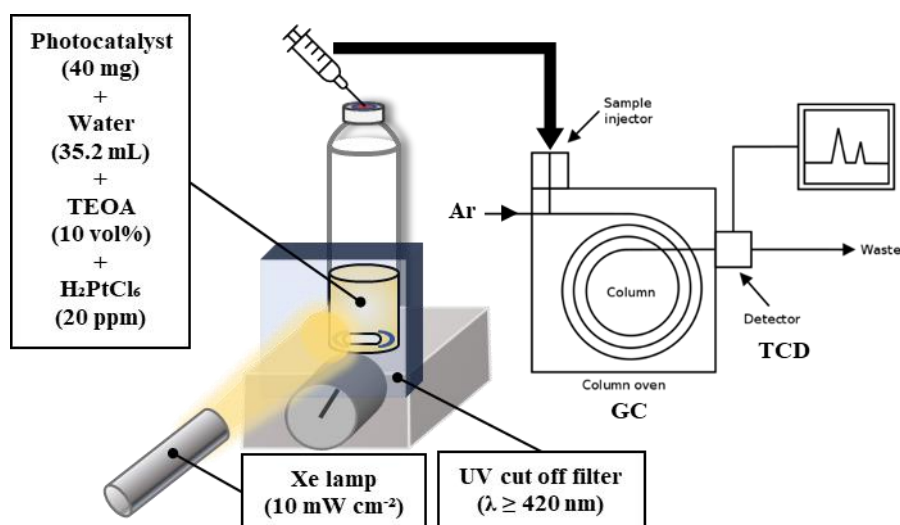
2.3.1 水素生成実験

光触媒活性を評価するために、可視光条件下($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)で水素生成実験を行った。水素生成実験の条件を Table 2.3.1、Fig. 2.3.1 に示す。

1. 123 mL パイレックス反応容器に水 35.2 mL、トリエタノールアミン 4.0 mL (10 vol%)、ヘキサクロロ白金酸 (1000 ppm) 0.8 mL、光触媒 40 mg を加えた。
2. 反応系中に含まれる溶存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。
3. パージ後、反応容器をシリコンセプタムで密栓した。
4. 光源に太陽光を模したキセノンランプを使用し、カットオフフィルター($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)を通した光を反応系に照射した。
5. 生成した水素は光照射後 3 時間と 6 時間にマイクロシリンジで $250 \mu\text{L}$ 採取し、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。
6. そして 3 時間ごと 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。

Table 2.3.1. Experimental conditions.

Photocatalyst	U, T, UT, UPh, TPh, UTPH (40 mg) / Pt (0.8 mg : 2.0 wt.%)
Medium	Water (35.2 mL), TEOA (4 mL : 10 vol%), H_2PtCl_6 (0.8 mL : 20 ppm)
Reactor	Pyrex glass vessel (Volume : 123 mL)
Temperature	Room temperature (25°C)
Light source	Xenon lamp (420 nm, 10 mW cm^{-2})
Irradiation time	6 hours
Analysis	Gas chromatography (TCD)

**Fig. 2.3.1. Photoreactor for photocatalytic hydrogen production.**

2.3.2 サイクル実験

UTPh 光触媒の安定性を評価するために、サイクル実験を以下の手順で行った。サイクル実験では反応系にリン酸水素二カリウムを 100 mmol 添加した。

1. 6 時間光を照射した後(1 サイクル後)の反応系に対して、反応溶液を一度開封した。
2. 十分に脱気した後、再度窒素パージを施し、反応容器をシリコンセプタムで密栓した。
3. 同じ条件で水素生成実験を行った。
4. これを 30 時間の総照射時間で 5 サイクル繰り返した。

2.3.3 量子収率測定

光子を効率よく利用できているかを評価するために、見かけの量子収率(AQY)を測定した。様々な単色光の下で実験を行うために、各バンドパスフィルター($\lambda = 400, 420, 450, 500, 550, 600, 650$ nm)を使用し、同様の条件下で水素生成実験を行った。AQY は(1)式から得られた。

$$AQY = \frac{\text{number of evolved } H_2 \text{ molecules} \times 2}{\text{number of incident photons}} \times 100 \quad (1)$$

なお照射面積 : 0.0009 m²、光子数 : 22.73 $\mu\text{mol sec}^{-1} \text{m}^{-2}$ ($\lambda = 400$ nm)、30.59 $\mu\text{mol sec}^{-1} \text{m}^{-2}$ ($\lambda = 420$ nm)、69.36 $\mu\text{mol sec}^{-1} \text{m}^{-2}$ ($\lambda = 450$ nm)、72.64 $\mu\text{mol sec}^{-1} \text{m}^{-2}$ ($\lambda = 500$ nm)、77.55 $\mu\text{mol sec}^{-1} \text{m}^{-2}$ ($\lambda = 550$ nm)、73.30 $\mu\text{mol sec}^{-1} \text{m}^{-2}$ ($\lambda = 600$ nm)、134.42 $\mu\text{mol sec}^{-1} \text{m}^{-2}$ ($\lambda = 650$ nm)として計算した。

2.4 電気化学的測定

電気化学測定は、電気化学ワークステーションの標準的な 3 電極システムを用いた。対電極として Pt 線、参照電極として Ag/AgCl (飽和 KCl)を使用し、以下の手順に従って光触媒の作用電極を作製した。

1. 2-プロパノール 50 μL とナフィオン溶液 100 μL からなる溶液に光触媒 10 mg を 30 分間超音波処理して、均一に分散したスラリーを得た。
2. 得られたスラリーをフッ素ドープ酸化スズ(FTO)ガラスにコーティングし、60°C で 3 時間乾燥させることで作用電極を作製した。
3. 電解質として、0.2 M の Na₂SO₄ 水溶液を使用した。
4. 電気化学インピーダンススペクトルは、1.0 V の印加電圧で 0.1 ~ 10⁵ Hz の周波数範囲で測定した。

第3章 結果と考察

3.1 特性評価

3.1.1 粉末 X 線回折分析

各 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 試料の結晶性を X 線回折(XRD)パターンによって調査した。Fig. 3.1.1a に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の XRD パターンの結果を示す。全ての触媒において、 13° 付近の(100)面と 27° 付近の(002)面の $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 特有の 2 つの回折ピークが確認された。(100)面はトリ-s-トリアジンユニットの重合による平面上の広がり、(002)面は $\text{g-C}_3\text{N}_4$ のグラファイト状層の堆積構造を表している(Fig. 3.1.1b)。UT、UPh、TPh、UTPh の XRD パターンが U、T と同様のピークであることから、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 構造内にヘテロ接合の形成や芳香環を導入しても、基本的な結晶構造が崩れないことが確認された。

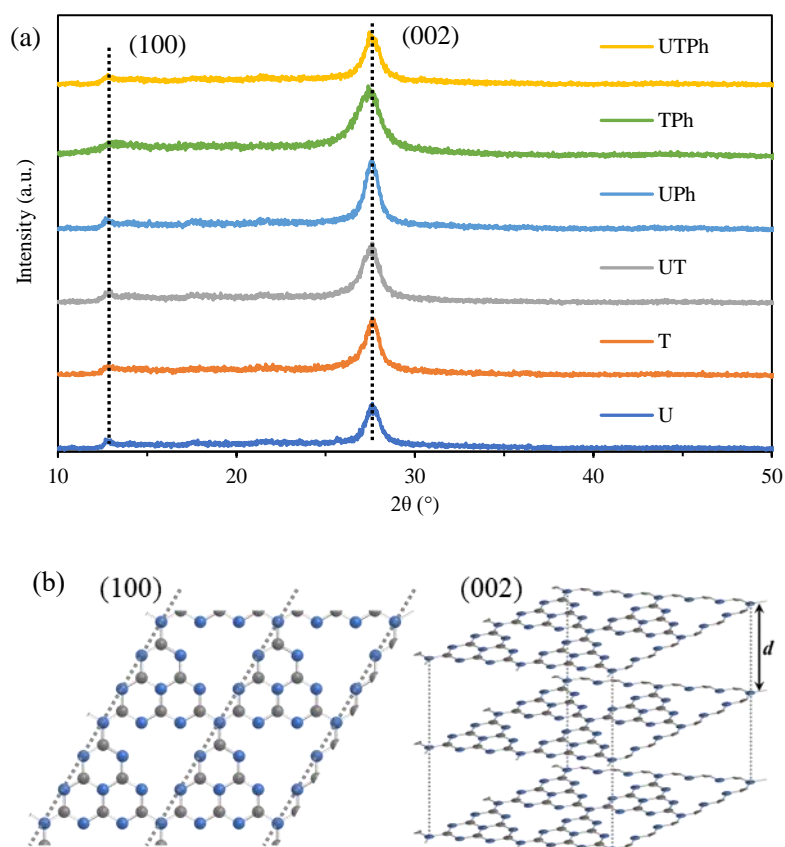


Fig. 3.1.1. XRD patterns of (a) U, T, UT, UPh, TPh and UTPh. (b) Crystal structures of g-C₃N₄.

Table 3.1.1. Crystalline size of U, T, UT, UPh, TPh and UTPh.

Sample	Angle (2θ)	d (Å)	Crystalline size (Å)
U	27.62	3.23	77
T	27.62	3.23	71
UT	27.58	3.23	68
UPh	27.58	3.23	75
TPh	27.58	3.23	40
UTPh	27.58	3.23	68

3.1.2 フーリエ変換赤外分光分析

フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を使用して、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ベース試料の構造分析を行った。Fig. 3.1.2a に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の FT-IR スペクトルの結果を示した。810 cm^{-1} の強いピークはトリアジン環の振動モード、1200-1600 cm^{-1} のピークは CN 複素環の伸縮振動モードに起因する。3000-3400 cm^{-1} のブロードピークは末端アミノ基(-NH)、吸着水分子(-OH)の伸縮振動を示している。

U、T、UT、UPh、TPh、UTPh は同様の FT-IR スペクトルを示し、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の構造は、ヘテロ接合の形成や芳香環修飾後でもほとんど変化しないことが確認された。*N*-フェニルチオ尿素を過剰量加えた $\text{UTPh}_{0.2}$ でも同じピークが検出され、同様のことが言える(Fig. 3.1.2b)。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 骨格に組み込まれた芳香環の量が少なすぎるため、FT-IR スペクトルから芳香環関連の特徴的なピークは観察されなかった。

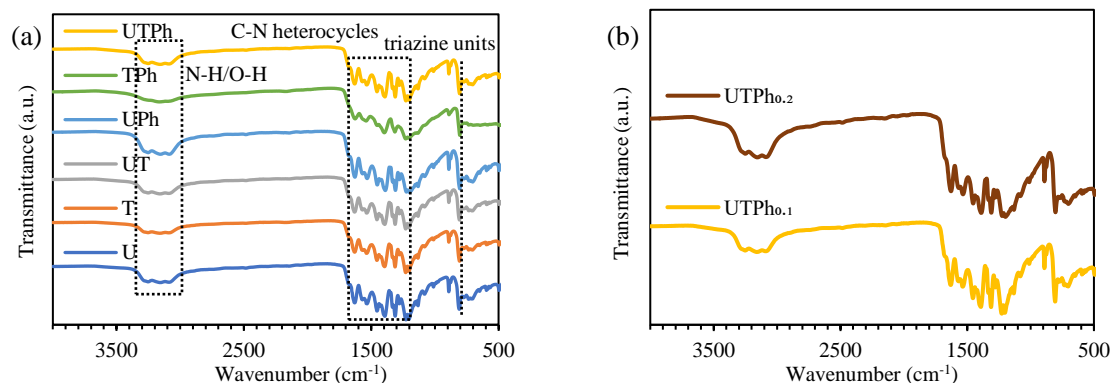


Fig. 3.1.2. FT-IR spectra of (a) U, T, UT, UPh, TPh and UTPh and (b) UTPH_{0.1} and UTPH_{0.2}.

3.1.3 X線光電子分光分析

X線光電子分光法(XPS)を用いて、g-C₃N₄ベース試料の結合状態と化学組成を分析した。Fig. 3.1.3a-b のサーベイスpekトルの結果から、全ての触媒において、不純物を検出することなく、炭素(C)、窒素(N)、酸素(O)のみで構成されていることが確認された。また、サーベイスpekトルを用いて、U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の元素比を算出した(Table 3.1.2)。芳香環の導入によって C-C 結合が増加したため、UPh (0.745)、TPh (0.861)、UTPh (0.731) の C/N 元素比は、それぞれ U (0.704)、T (0.782)、UT (0.715) よりも高かった。

Fig. 3.1.3c-d に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の高分解能 C 1s スペクトルを示す。284.8 eV は sp² C-C 結合、286.5 eV は C-NH₂、288.2 eV は N-C=N 結合を表している。芳香環がトリ-s-トリアジン構造に組み込まれたため、UPh (7.8%)、TPh (17.5%)、UTPh (8.0%) の C-C 結合は、それぞれ U (5.6%)、T (10.7%)、UT (6.9%) と比較して増加した。

Fig. 3.1.3e-f に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の高分解能 N 1s スペクトルを示す。398.7 eV は C-N=C 結合、400.1 eV は N-(C)₃ 基、401.3 eV は C-N-H 結合、404.4 eV は π - π^* 遷移を表している。芳香環がトリ-s-トリアジン構造に組み込まれたため、UPh (0.103)、TPh (0.106)、UTPh (0.104) の第 1 級窒素と第 2 級窒素の比(N₂/N₁)は、それぞれ U (0.106)、T (0.143)、UT (0.238) と比較して減少した。第 1 級窒素と第 3 級窒素の比(N₃/N₁)に関しても同様であり、UPh (0.030)、TPh (0.040)、UTPh (0.029)は、それぞれ U (0.033)、T (0.053)、UT (0.065) と比較して減少した(Table 3.1.3)。

Fig. 3.1.3g-h に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の高分解能 O 1s スペクトルを示す。532.0 eV のピークは、CO₂ または H₂O の表面吸着に相当する。

XPS の結果は、芳香環が g-C₃N₄ のトリ-s-トリアジン構造内に導入されたことを示す。また、U と UTPh の化学構造を Fig. 3.1.4 に示す。

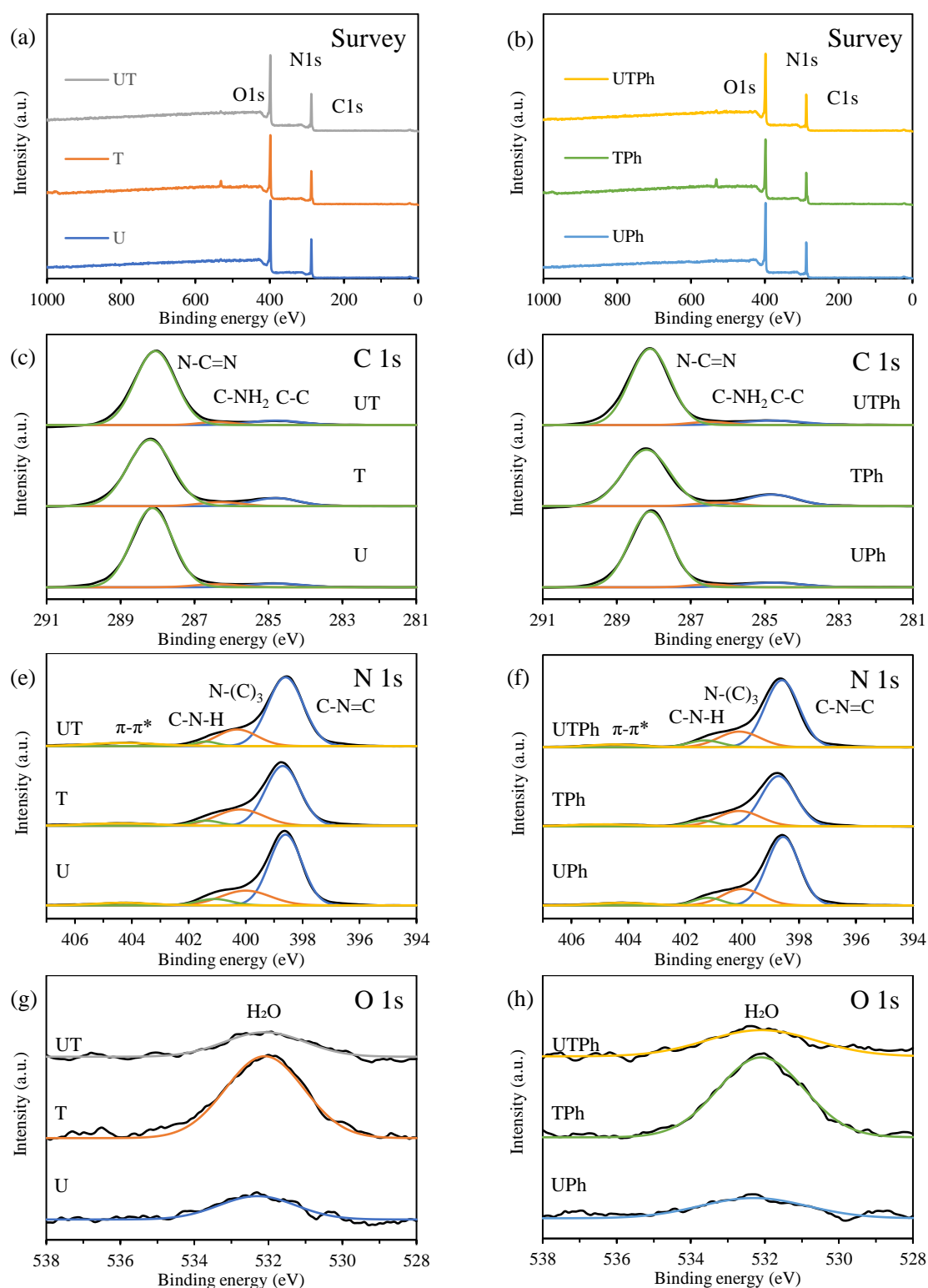


Fig. 3.1.3. (a-b) XPS survey spectra, (c-d) C 1s, (e-f) N 1s and (g-h) O 1s high-resolution XPS spectra of U, T, UT, UPh, TPh and UTPH.

Table 3.1.2. The surface atomic ratios and C/N of U, T, UT, UPh, TPh and UTPh.

Sample	C (%)	N (%)	O (%)	C/N molar ratio
U	40.9	58.0	1.1	0.704
T	42.5	54.4	3.1	0.782
UT	41.4	57.9	0.7	0.715
UPh	42.0	56.4	1.6	0.745
TPh	44.3	51.5	4.2	0.861
UTPh	41.9	57.4	0.7	0.731

Table 3.1.3. Proportion of each peak in C 1s and N 1s of U, T, UT, UPh, TPh and UTPh.

Sample	C 1s (%)				N 1s (%)				
	C-C	C-NH ₂	N-C=N	C-N=C (N2)	N-(C) ₃ (N3)	C-N-H (N1)	π - π^*	N2/N1	N3/N1
U	5.6	3.7	90.7	67.9	21.3	6.4	4.3	0.106	0.033
T	10.7	4.9	84.4	65.8	24.4	4.6	5.2	0.143	0.053
UT	6.9	3.2	89.8	71.3	19.4	3.0	6.4	0.238	0.065
UPh	7.8	3.1	89.1	68.9	20.2	6.7	4.2	0.103	0.030
TPh	17.5	4.6	78.0	64.7	24.4	6.1	4.8	0.106	0.040
UTPh	8.0	3.6	88.3	69.4	19.5	6.7	4.4	0.104	0.029

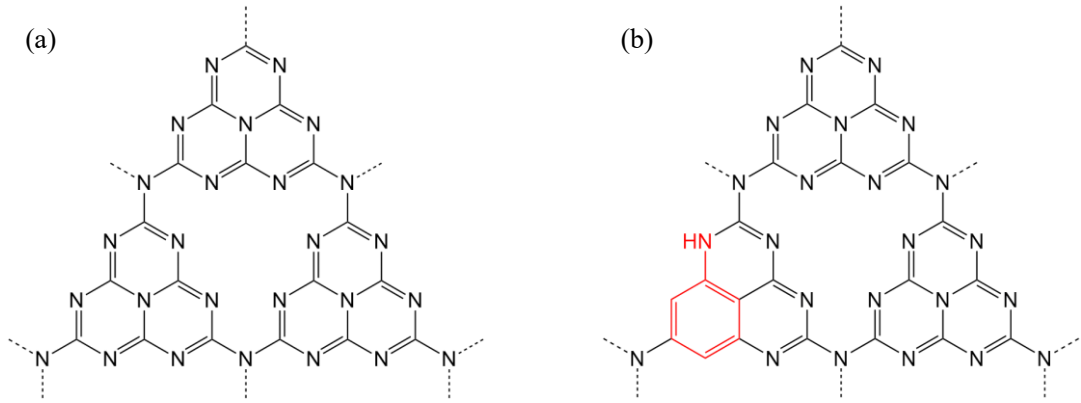


Fig. 3.1.4. Chemical structure of (a) U and (b) UTPh.

3.1.4 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ベース試料の表面形態を観察した。Fig. 3.1.5 に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の SEM 画像を示す。U、UT、UPh、UTPh は、多孔質の構造を示したのに対して、T、TPh はバルク状の構造を示した。

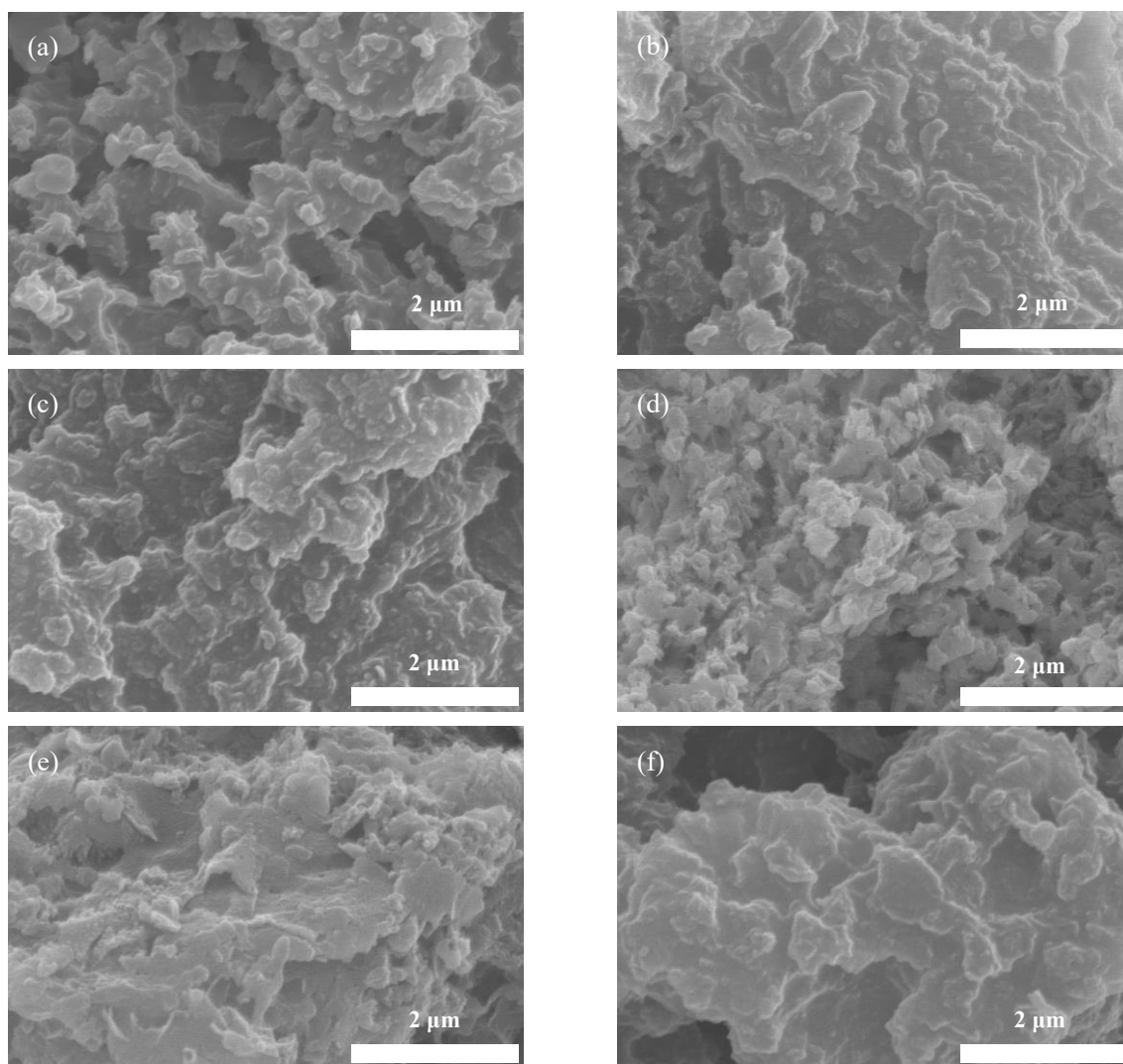


Fig. 3.1.5. SEM images of (a) U, (b) T, (c) UT, (d) UPh, (e) TPh and (f) UTPh.

3.1.5 透過型電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡(TEM)画像を用いて、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ベース試料の形態を詳細に観察した。Fig. 3.1.6 に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の TEM 画像を示す。U、UT、UPh、UTPh において、ナノシート構造が確認された。また、T、TPh では、ナノシート構造は確認されず、バルク状構造であることが明らかとなった。この結果は、SEM 画像の結果と一致する。さらに、UT と UTPH において、ナノシート構造とバルク状構造が混在していることから、ヘテロ接合の形成が示唆された。

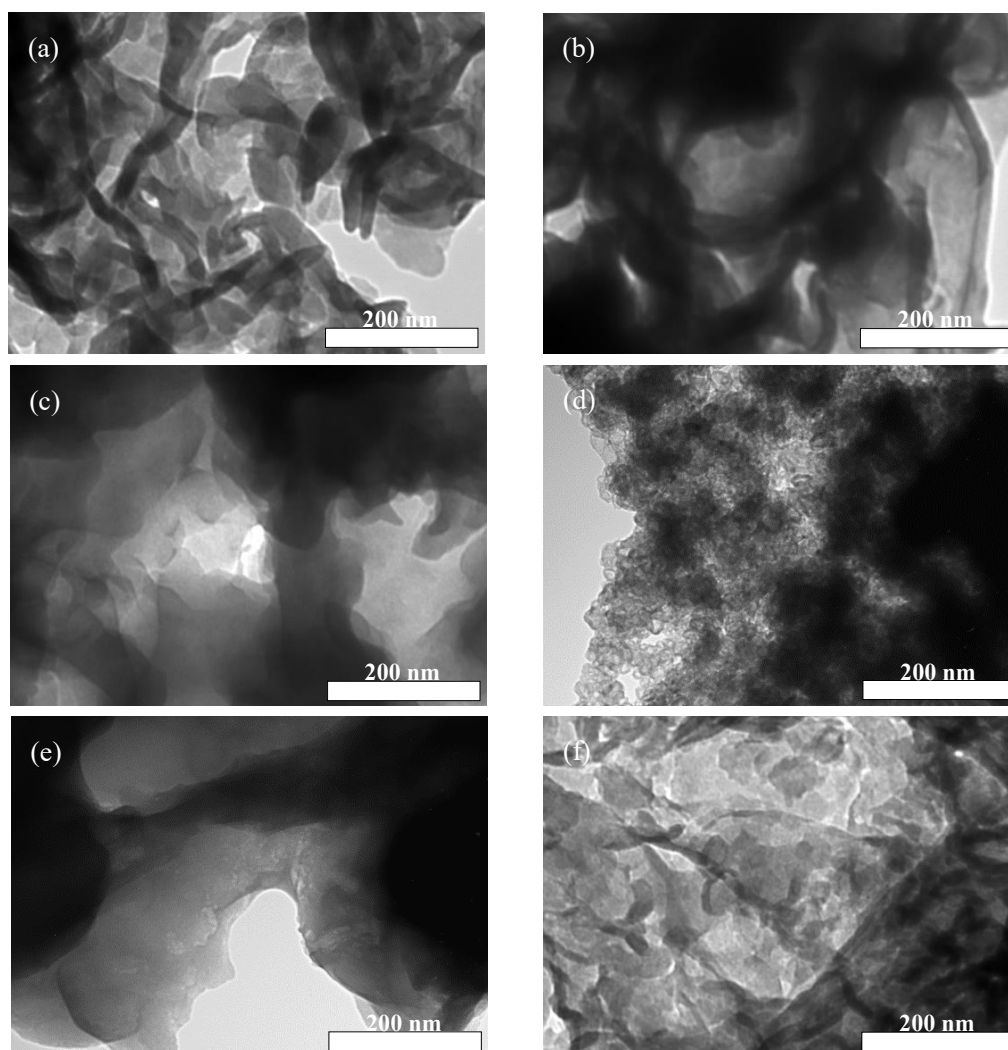


Fig. 3.1.6. TEM images of (a) U, (b) T, (c) UT, (d) UPh, (e) TPh and (f) UTPH.

3.1.6 窒素吸脱着測定

Fig. 3.1.7 に $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ベース試料の窒素吸脱着等温線、細孔径分布曲線を示した。全ての触媒において、吸脱着等温線が H3 ヒステリシスループを形成し、IV 型を示したことから、メソポーラス構造を持つことを示唆した。

また、Brunauer-Emmett-Teller 法(BET 法)を用いて、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ベース試料の比表面積を測定した(Table 3.1.4)。U の比表面積が $93.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、T の比表面積が $43.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に対し、UTPh は $111.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と増加した。比表面積の増加は、反応物と生成物の吸着表面である活性部位を広げることに繋がり、光触媒活性を向上させることができる。そのため、UTPh 光触媒の水素生成活性が向上したのは、表面形態が改善されたことも一つの要因である。

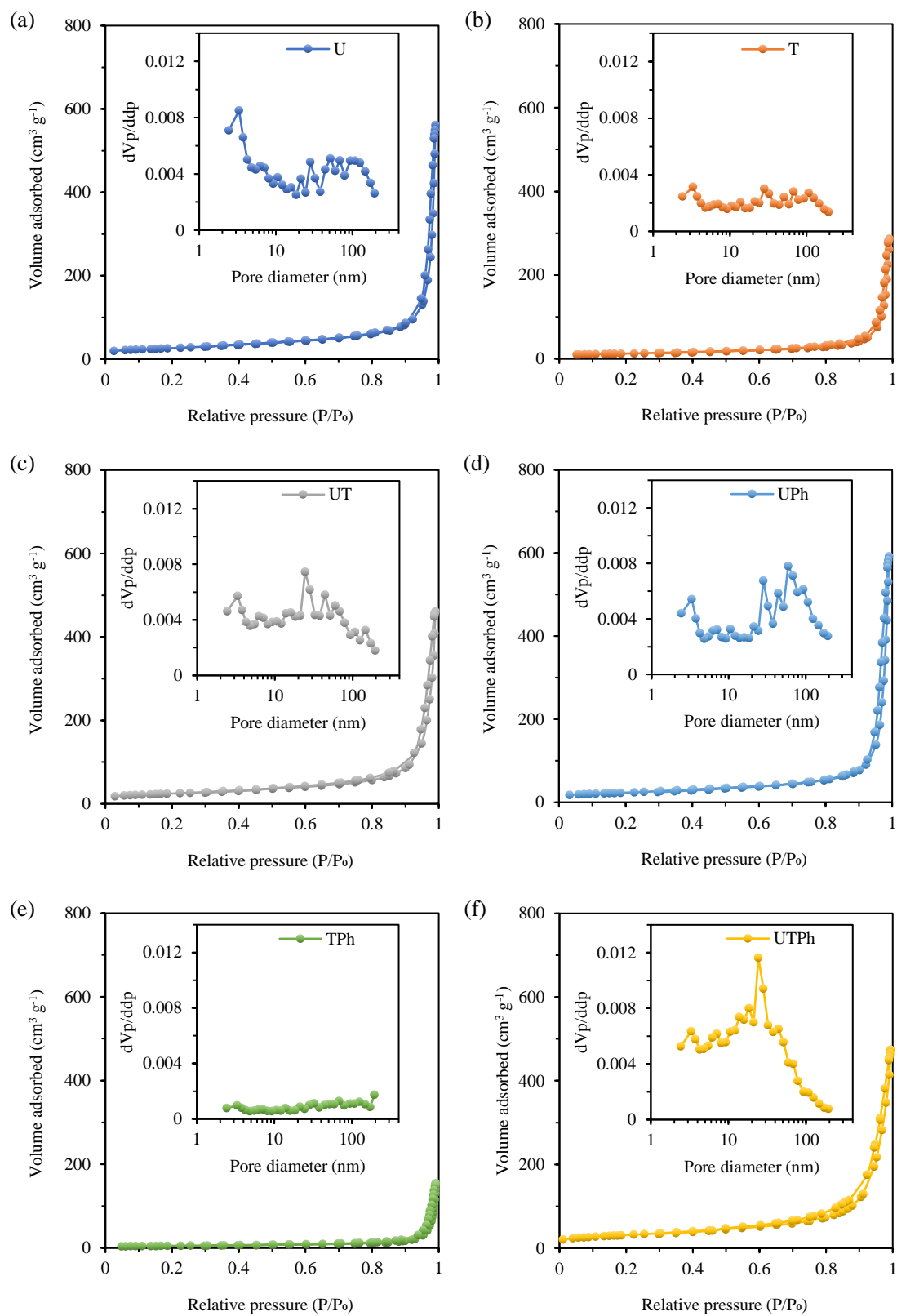


Fig. 3.1.7. N_2 adsorption-desorption isotherms and pore diameter distributions of (a) U, (b) T, (c) UT, (d) UPh, (e) TPh and (f) UTPh.

Table 3.1.4. BET specific surface area, total pore volume and average pore diameter of U, T, UT, UPh, TPh and UTPh.

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Total pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter (nm)
U	93.5	0.83	35.7
T	43.5	0.43	39.0
UT	87.5	0.71	32.4
UPh	82.7	0.90	43.7
TPh	17.8	0.22	49.5
UTPh	111.1	0.64	23.1

3.1.7 紫外可視分光分析

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ ベース試料の光学特性とバンド構造を理解するために、拡散反射スペクトル (DRS) を Kubelka-Munk 変換した紫外可視吸収スペクトルを調査した。Fig. 3.1.8a に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の DRS の結果を示す。芳香環を導入した UPh、TPh、UTPh は、U と比較して 450 nm から 650 nm への大幅なレッドシフトを示し、淡黄色から橙色へと色が変わった。これは、芳香環がトリ-s-トリアジン骨格に導入されたことで、電子の再分配が起こり、バンドギャップエネルギーが減少するため、長波長側にシフトする。一方、ヘテロ接合を形成した UT と UTPh の吸収量は、それぞれ U と T、UPh と TPh の間に位置している。

また、紫外可視吸収スペクトルから Tauc プロットに変換し、バンドギャップエネルギーを算出した (Fig. 3.1.8b)。バンドギャップエネルギーは、U : 2.98 eV、T : 2.91 eV、UT : 2.94 eV、UPh : 2.94 eV、TPh : 2.60 eV、UTPh : 2.86 eV という結果となった。さらに、チオ尿素由来の中間準位の存在が確認され、そのバンドギャップエネルギーは、T : 2.16 eV、UT : 2.16 eV、TPh : 2.02 eV、UTPh : 1.98 eV であった。

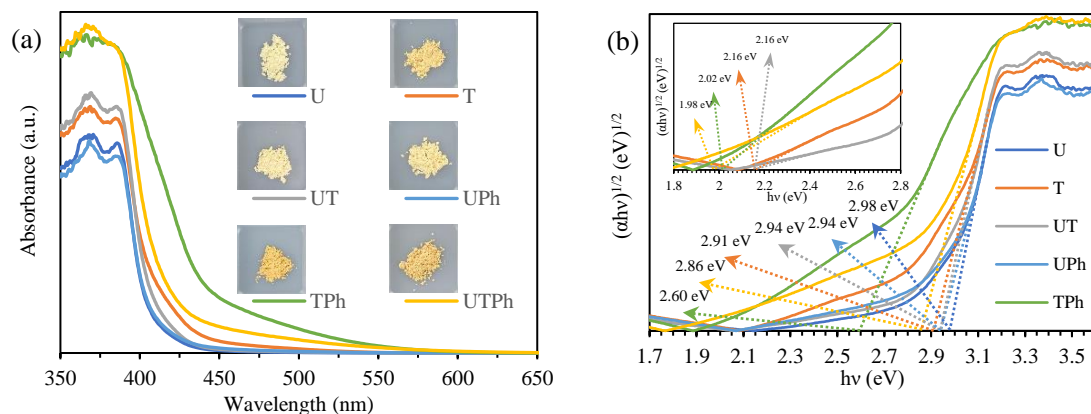


Fig. 3.1.8. (a) UV-vis DRS spectra and (b) bandgaps of U, T, UT, UPh, TPh and UTPh.

3.1.8 Mott-Schottky plot

Mott-Schottky plot から、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ベース試料のフラットバンド電位を特定した。Fig. 3.1.9 に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の Mott-Schottky plot の結果を示す。フラットバンド電位は、U : -1.07 eV、T : -0.80 eV、UT : -0.96 eV、UPh : -1.15 eV、TPh : -0.55 eV、UTPh : -0.91 eV と推定された。また、一般的に $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ベース試料の伝導帯(CB)位置は、フラットバンド電位よりも 0.1 V 卑側にある。そのため、伝導帯位置は U : -1.17 eV、T : -0.90 eV、UT : -1.06 eV、UPh : -1.25 eV、TPh : -0.65 eV、UTPh : -1.01 eV と決定された。

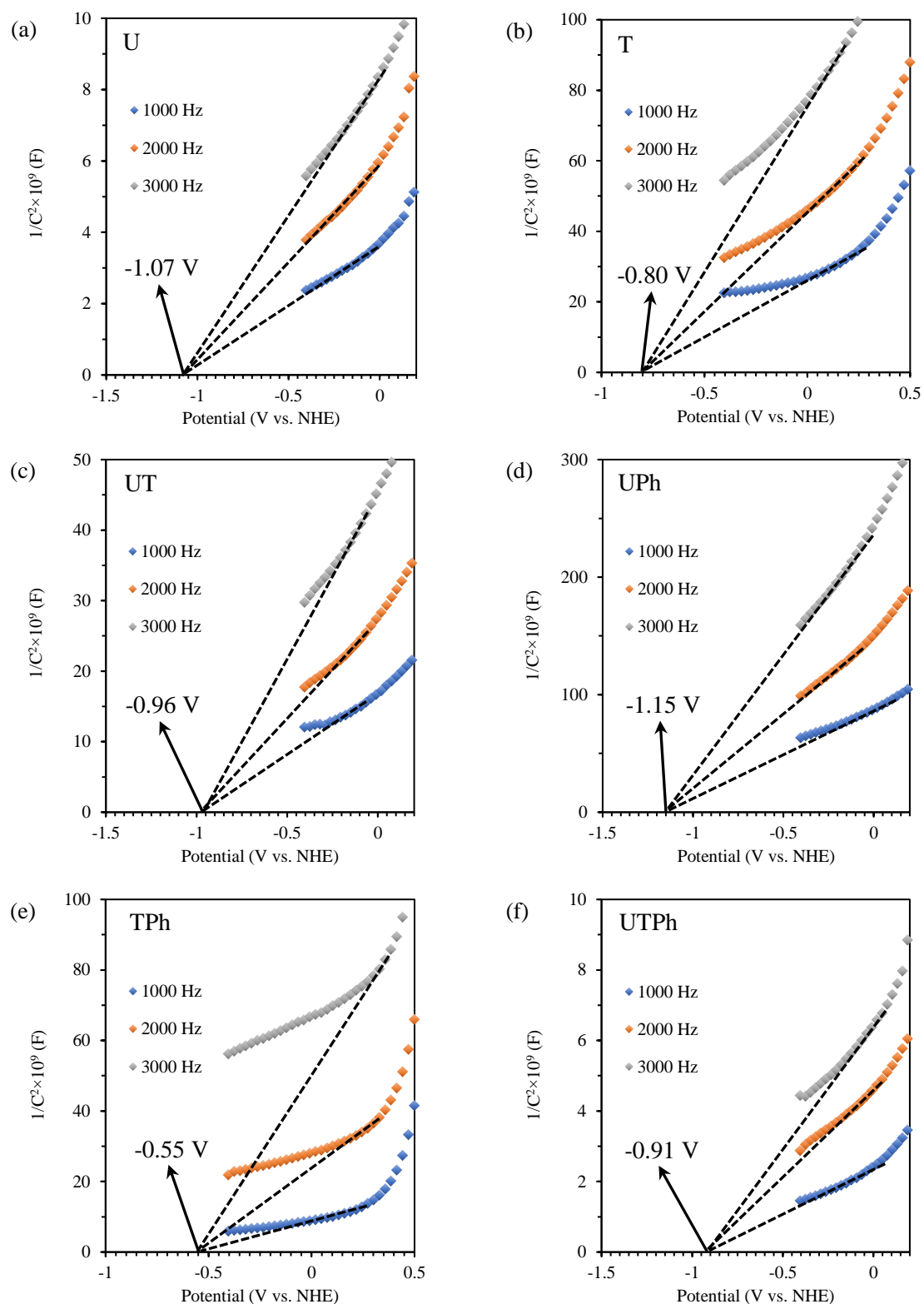


Fig. 3.1.9. Mott-Schottky plots of (a) U, (b) T, (c) UT, (d) UPh, (e) TPh and (f) UTPh.

3.1.9 価電子帯光電子分光分析

価電子帯(VB) XPS から g-C₃N₄ ベース試料の価電子帯位置を特定した。pH=7 の標準水素電極電位(V vs. NHE)の値に補正するため、(2)式を用いて補正を行った。

$$E_{\text{NHE}} / \text{V} = E_{\text{VB}}' - 4.44 + \phi \quad (2)$$

ここで $E_{\text{NHE}}(E_{\text{VB}}) / \text{V}$: 標準電極電位、 $\phi = 4.35 \text{ eV}$: 電子仕事関数、 $E_{\text{VB}}' / \text{eV}$: VBXPS で算出した価電子帯電位として計算した。価電子帯位置は、U:1.81 eV、T:2.01 eV、UT:1.88 eV、UPh:1.69 eV、TPh:1.95 eV、UTPh:1.85 eV と推定された(Fig. 3.1.10)。この結果は、先述の Mott-Schottky plot の結果と対応する。

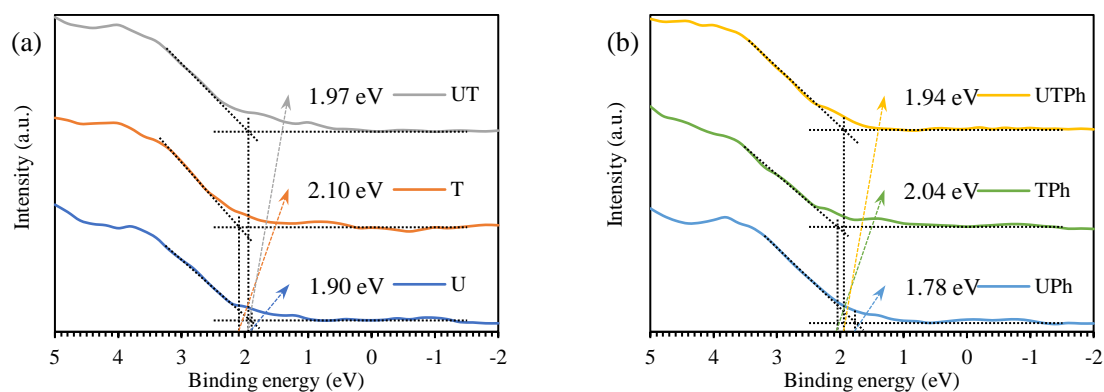


Fig. 3.1.10. VB-XPS spectra of (a) U, T and UT and (b) UPh, TPh and UTPh.

3.1.10 バンド構造

バンドギャップエネルギー(E_g)、CB エネルギー値(E_{CB})、VB エネルギー値(E_{VB})の結果ら、Fig.3.1.11 にバンド構造を示した。U、T、UT と比較して UPh、TPh、UTPh の価電子帯位置はそれぞれ卑側にシフトした。これは、芳香環修飾により中間準位が形成されたことに起因すると考えられる。また、ヘテロ接合を形成した UT と UTPh のバンド位置は、それぞれ U と T、UPh と TPh の間に位置していることが明らかとなった。

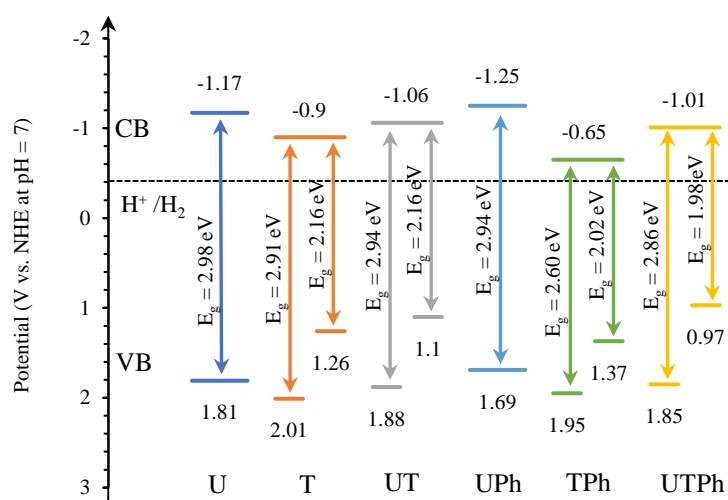


Fig. 3.1.11. Band structure of U, T, UT, UPh, TPh and UTPh.

3.1.11 フォトルミネッセンス測定

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ ベース試料の光生成された電子正孔対の分離に関する情報を得るために、フォトルミネッセンス(PL)スペクトルを調査した。Fig. 3.1.12 に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の PL スペクトルを示す。励起波長は $\lambda = 350 \text{ nm}$ とした。U、UT は 460 nm において、光励起された電子-正孔対の再結合に起因する強い発光ピークを示した。一方、T、TPh の発光ピークは著しく低い。これは、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 構造中の末端基($-\text{NH}_2$)が電子をトラップすることで再結合しにくいためであると考えられる。また、UPh、TPh、UTPh の発光ピークはそれぞれ U、T、UT よりも減少していることが確認できる。トリ-s-トリアジン骨格に芳香環を導入することにより、電荷の再分配と非局在化が起こり、電荷分離が達成される。

このことから芳香環修飾は $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の電子-正孔対の再結合を抑制すると考えられる。光生成電荷の効率的な分離は、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の光触媒活性向上の一つの要因である。

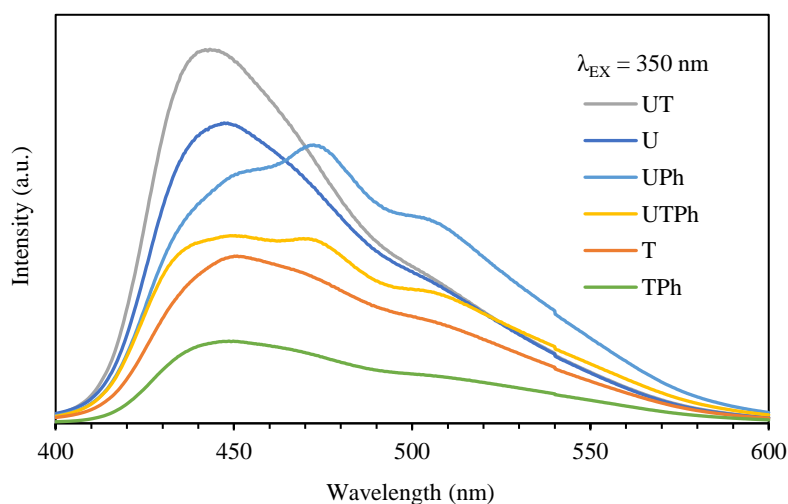


Fig. 3.1.12. PL spectra of U, T, UT, UPh, TPh and UTPh.

3.1.12 時間分解フォトルミネッセンス測定

時間分解フォトルミネッセンス(TRPL)スペクトルを用いて、光生成電荷キャリアの移動を調べた。電荷キャリアの TRPL 減衰曲線を(3)式のように 2 指数関数を使用して適合させた。平均寿命(τ_{ave})は(4)式を使用して計算した。

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (3)$$

$$\tau_{ave} = \frac{\tau_1^2 A_1 + \tau_2^2 A_2}{\tau_1 A_1 + \tau_2 A_2} \quad (4)$$

ここで、 τ_1 、 τ_2 は発光寿命であり、 A_1 、 A_2 は対応する振幅である。

Fig. 3.1.13 に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の TRPL スペクトルの減衰曲線を示す。また、Table 3.1.5 に g-C₃N₄ ベース試料の平均 PL 寿命を示した。UTPh の平均寿命は、3.9 ns であり、長寿命成分(τ_2)の割合が 16.5%と高くなった。このことにより、光生成した電子が水素生成反応に関与する割合が増加し、光触媒活性が向上すると考えられる。

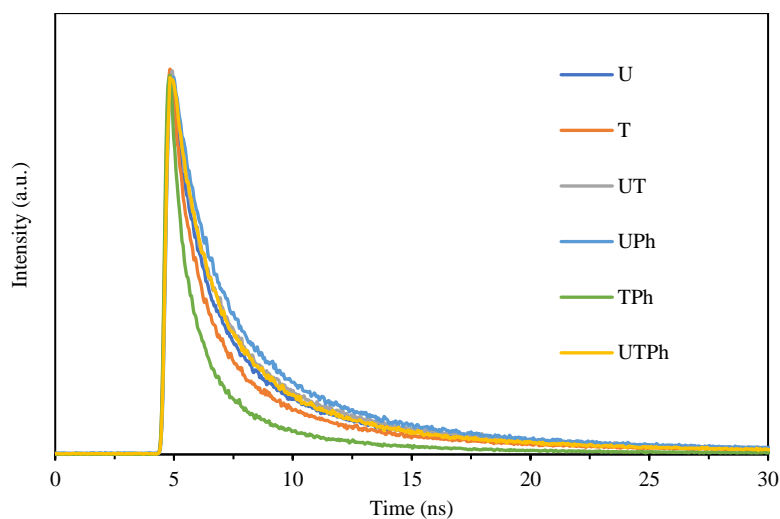


Fig. 3.1.13. Time-resolved photoluminescence decay spectra of U, T, UT, UPh, TPh and UTPh.

Table 3.1.5. Fitted parameters obtained from TRPL spectra of U, T, UT, UPh, TPh and UTPh.

Sample		Lifetime (ns)	R _A %	Average lifetime (ns)
U	τ_1	1.51	86.6	4.1
	τ_2	7.41	13.4	
T	τ_1	1.30	89.4	3.5
	τ_2	7.05	10.6	
UT	τ_1	1.60	84.7	4.3
	τ_2	7.53	15.3	
UPh	τ_1	1.74	79.4	4.5
	τ_2	7.11	20.6	
TPh	τ_1	0.95	95.0	1.8
	τ_2	5.07	5.0	
UTPh	τ_1	1.59	83.5	3.9
	τ_2	6.68	16.5	

3.1.13 電気化学インピーダンス分光分析

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ ベース試料の光生成された電荷キャリアにおける触媒表面と溶媒間の移動効率に関する情報を得るために、電気化学インピーダンススペクトル(EIS)を調査した。Fig. 3.1.14 に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の EIS ナイキストプロットを示す。通常、円弧半径が小さいほど抵抗が小さく、電荷移動効率が高くなる。UT のナイキストプロットの円弧半径は U、T の円弧半径よりも小さく、電荷移動の抵抗が U、T よりも低いことが分かる。この結果は、ヘテロ接合の形成が電荷分離効率を向上させることを示唆している。さらに、UTPh のナイキストプロットの円弧半径は最も小さく、電荷移動の抵抗が最も低いことを意味する。これは、芳香環修飾により $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 構造内にドナー・アクセプター機構が構築されたことに起因する。

このことからヘテロ接合の形成と芳香環修飾は $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の光生成した電荷の移動効率を改善できると考えられる。触媒界面と溶媒の導電性の改善は、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の光触媒活性を向上させる一つの要因である。

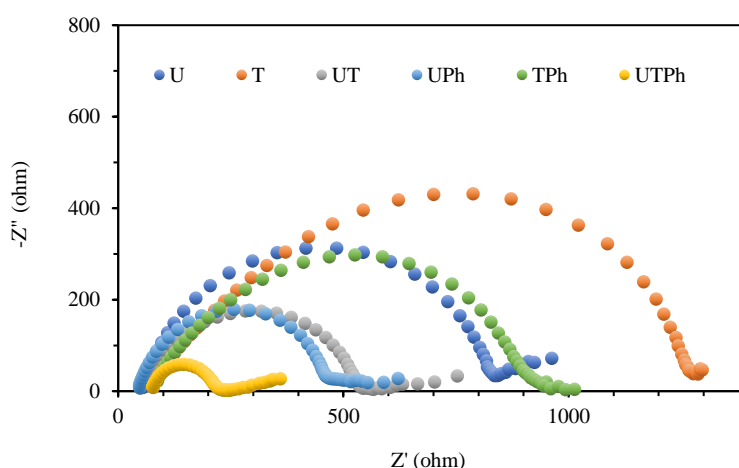


Fig. 3.1.14. EIS Nyquist plots of U, T, UT, UPh, TPh and UTPh.

3.1.14 過渡光電流応答測定

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ ベース試料の光生成された電荷キャリアの移動効率に関する追加の情報を得るために、過渡光電流応答測定を実施した。Fig.3.1.15 に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の過渡光電流応答を示す。UTPh の光電流密度が最も高く、光生成された電荷キャリアの分離と移動が最も効率的であることが示され、EIS の結果と一致する。

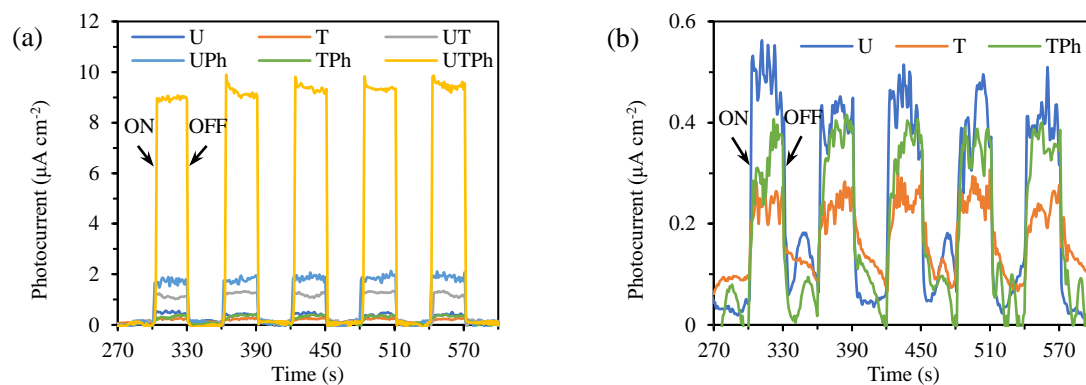


Fig. 3.1.15. Transient photocurrent responses (a) U, T, UT, UPh, TPh and UTPh and (b) enlarged images of U, T and TPh.

3.1.15 電子スピン共鳴測定

電子スピン共鳴(ESR)スペクトルを用いて、不対電子に関する情報を調べた。Fig. 3.1.16 に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の ESR スペクトルを示す。全ての触媒において、1 本のローレンツ曲線が検出され CN 芳香環上に不対電子が存在することが示された。T、TPh の ESR 信号が強いのは、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造中の末端基($-\text{NH}_2$)が多いことが要因の一つとして考えられる。芳香環を導入した時に ESR 信号が強くなり、このことは、トリ-s-トリアジン環の不対電子が効率的に非局在化され電荷キャリア密度が向上したためと考えられる。UTPh 光触媒は最も高い ESR 信号を示し、ヘテロ接合の形成と芳香環の導入が非局在化を促進し、電荷キャリアの効率的な分離と移動に繋がる。

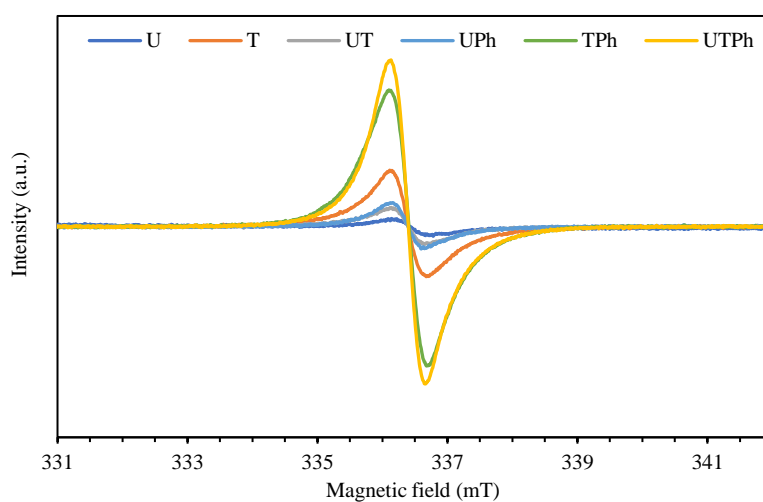


Fig. 3.1.16. ESR spectra of U, T, UT, UPh, TPh and UTPh.

3.2 光触媒活性評価

3.2.1 光触媒的水素生成

ヘテロ接合の形成、芳香環修飾による $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の光触媒活性の効果を調べるために、可視光照射($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)下で Pt 助触媒と 10 vol% トリエタノールアミン(TEOA)犠牲剤との共存下で水素生成実験を行った。Fig. 3.2.1 に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の水素生成速度を示す。U の水素生成速度は $200 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 、T の水素生成速度は $40 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。また、UT : $250 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 、UPh : $420 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 、TPh : $110 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であり、ヘテロ接合の形成、芳香環を修飾することで、水素生成活性が向上した。さらに、ヘテロ接合の形成と芳香環修飾を同時に行った UTPh は $1220 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であり、U の約 6 倍の水素生成速度を示した。この結果から、ヘテロ接合の形成と芳香環修飾を同時に行うことは $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の光触媒活性を大幅に向上させることができる。

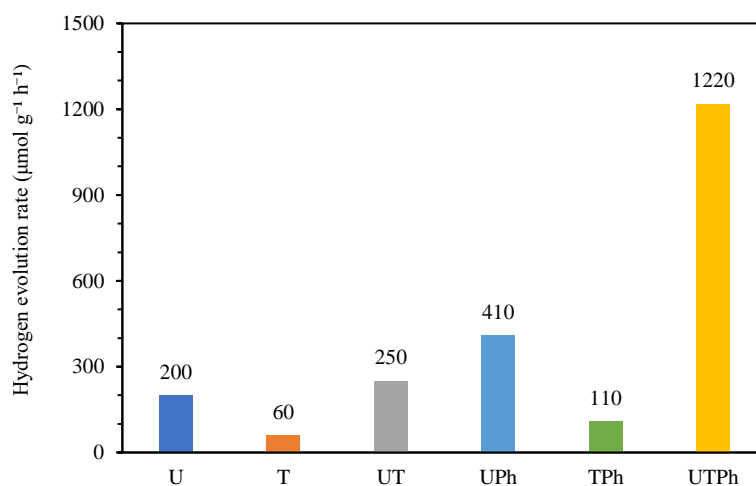


Fig. 3.2.1. Photocatalytic hydrogen evolution of U, T, UT, UPh, TPh and UTPh.

3.2.1.1 焼成条件の検討

触媒調製($\text{UTPh}_{0.05}$)における焼成条件の検討を行った。検討した条件は① $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 350°C 1 h + $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 550°C 3 h、② $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 350°C 1 h + $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 600°C 3 h、③ $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 350°C 1 h + $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 650°C 3 h、④ $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 600°C 4 h の4つであり、Fig. 3.2.2に示す。結果は、②の条件において水素生成速度は最大の値($780 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)となった。これは、 350°C のステップを経ることによってトリ-s-トリアジンユニットが緻密に形成され、 600°C のステップで $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の形態が最適化されるためであると考えられる。なお、本研究における触媒調製は、②の条件で行った。

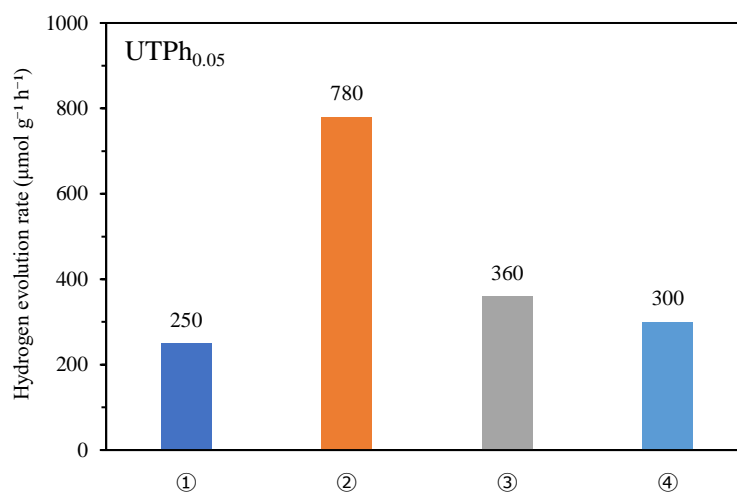


Fig. 3.2.2. Effect of calcination conditions on the hydrogen evolution rate.

3.2.1.2 尿素・チオ尿素の最適混合比の検討

UTPh 光触媒調製時の尿素とチオ尿素の最適混合比を調査した。合計が 12 g となるように尿素とチオ尿素の量を変えた時の UTPh 光触媒の水素生成速度を Fig. 3.2.3 に示す。また、*N*-フェニルチオ尿素は 0.05 mg で固定した。結果は、尿素 : チオ尿素 = 9 g : 3 g の時、最高値 $780 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ となり、この値を最適混合比とした。

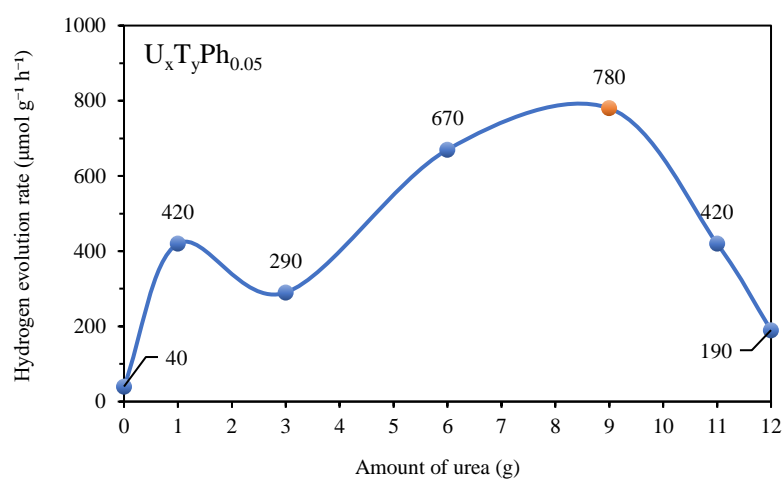


Fig. 3.2.3. Effect of mixing ratio of urea and thiourea on the photocatalytic hydrogen evolution over UTPH_{0.05}.

3.2.1.3 *N*-フェニルチオ尿素の最適量の検討

UTPh 光触媒調製時の *N*-フェニルチオ尿素の最適添加量を調査した。尿素 : チオ尿素 = 9 g : 3 g に固定し、*N*-フェニルチオ尿素の添加量を変えた時の UTPh 光触媒の水素生成速度を Fig. 3.2.4 に示す。結果は、*N*-フェニルチオ尿素が 0.1 g の時、最高値 $1220 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ となり、この値を最適量とした。

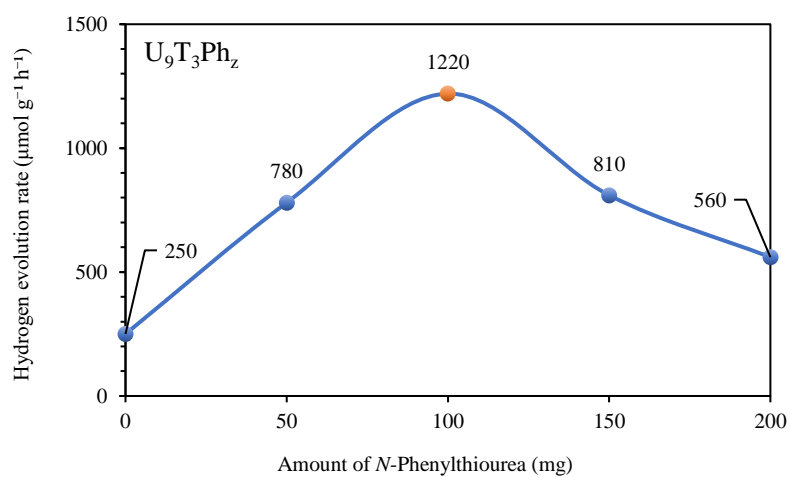


Fig. 3.2.4. Effect of *N*-Phenylthiourea amounts on the photocatalytic hydrogen evolution over UT.

3.2.1.4 反応系の検討

水素生成実験における反応系の検討を行った。検討した条件は①リン酸水素二カリウムを 100 mmol 添加した系、②リン酸二水素カリウムを 50 mmol 添加した系、③塩化ナトリウムを 3 wt% (1.2 g) 添加した系、④pH = 12 となるように水酸化ナトリウム水溶液を添加した系、⑤リン酸水素二カリウムを 100 mmol と塩化ナトリウムを 3 wt% (1.2 g) 添加した系の 5 つであり、Fig. 3.2.5 に示す。結果は、①の条件において水素生成速度は最大の値 ($2240 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) となり、通常の反応系の約 1.8 倍であった。これは、リン酸水素二カリウムがプロトンのキャリアとしてはたらくだけでなく、トリエタノールアミンの酸化も促進することによる相乗効果をもたらすためであると考えられる。なお、サイクル実験と量子収率測定は①の条件の反応系で実施した。

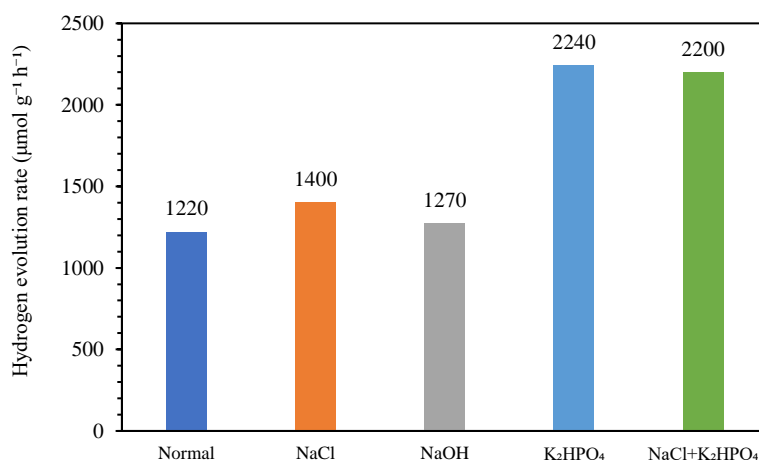


Fig. 3.2.5. Effect of reaction system on the photocatalytic hydrogen evolution over UTPH.

3.2.1.5 1 m²あたりの水素生成速度

Fig. 3.2.6 に U、T、UT、UPh、TPh、UTPh の 1 m²あたりの水素生成速度を示す。UTPh の水素生成速度は、U の約 5.2 倍となった。このことから、表面積を除いた要因でも、UTPh 光触媒が優れた光触媒活性を持つことを示している。ヘテロ接合の形成と芳香環の導入による相乗効果により、g-C₃N₄ の電子特性、光学特性が大幅に向上したと考えられる。

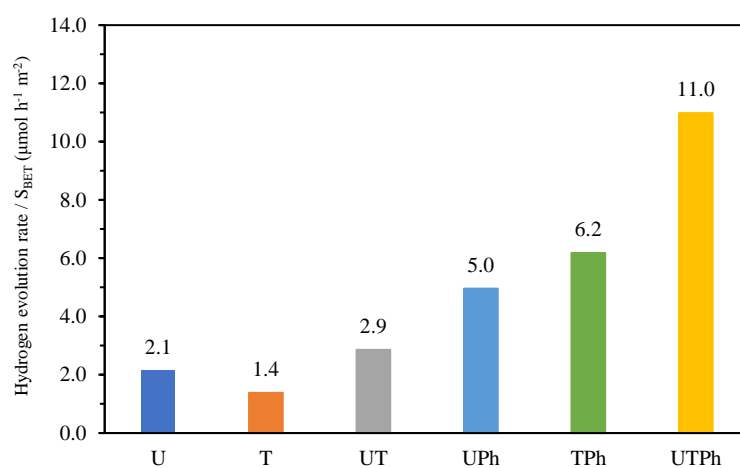


Fig. 3.2.6. Hydrogen evolution rate / S_{BET} for U, T, UT, UPh, TPh and UTPh.

3.2.2 再利用性評価

3.2.2.1 サイクル実験

非常に高い光触媒活性を示した UTPh の安定性を評価するため、30 時間にわたって連続 5 サイクル実験を行った(Fig. 3.2.7)。反応系にはリン酸水素二カリウムを 100 mmol 添加した。全てのサイクルにおいて高い水素生成量を維持していることが確認できた。これは、UTPh 光触媒が光照射下で優れた安定性を持っていることを示唆している。

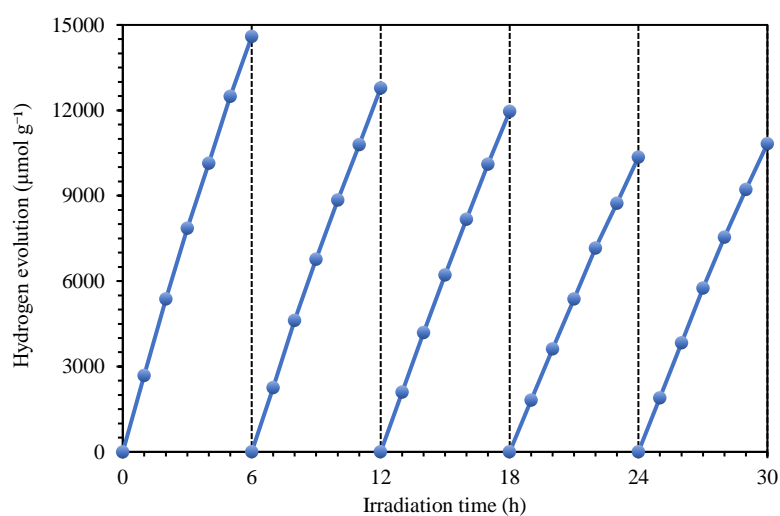


Fig. 3.2.7. The stability test for five cycling hydrogen evolution over UTPh.

3.2.2.2 サイクル実験後の特性評価

UTPh 光触媒における 30 時間連続照射後の結晶構造、形態を SEM 画像、TEM 画像、XRD パターン、FT-IR スペクトル、XPS サーベイスpekトルによって分析した(Fig. 3.2.8)。TEM 画像から、UTPh の表面上に粒形数ナノメートルの白金粒子が観察された(Fig. 3.2.8b)。UTPh の構造形態は、光触媒反応の前後で大きく変化せず、優れた安定性を持つことを示唆した。

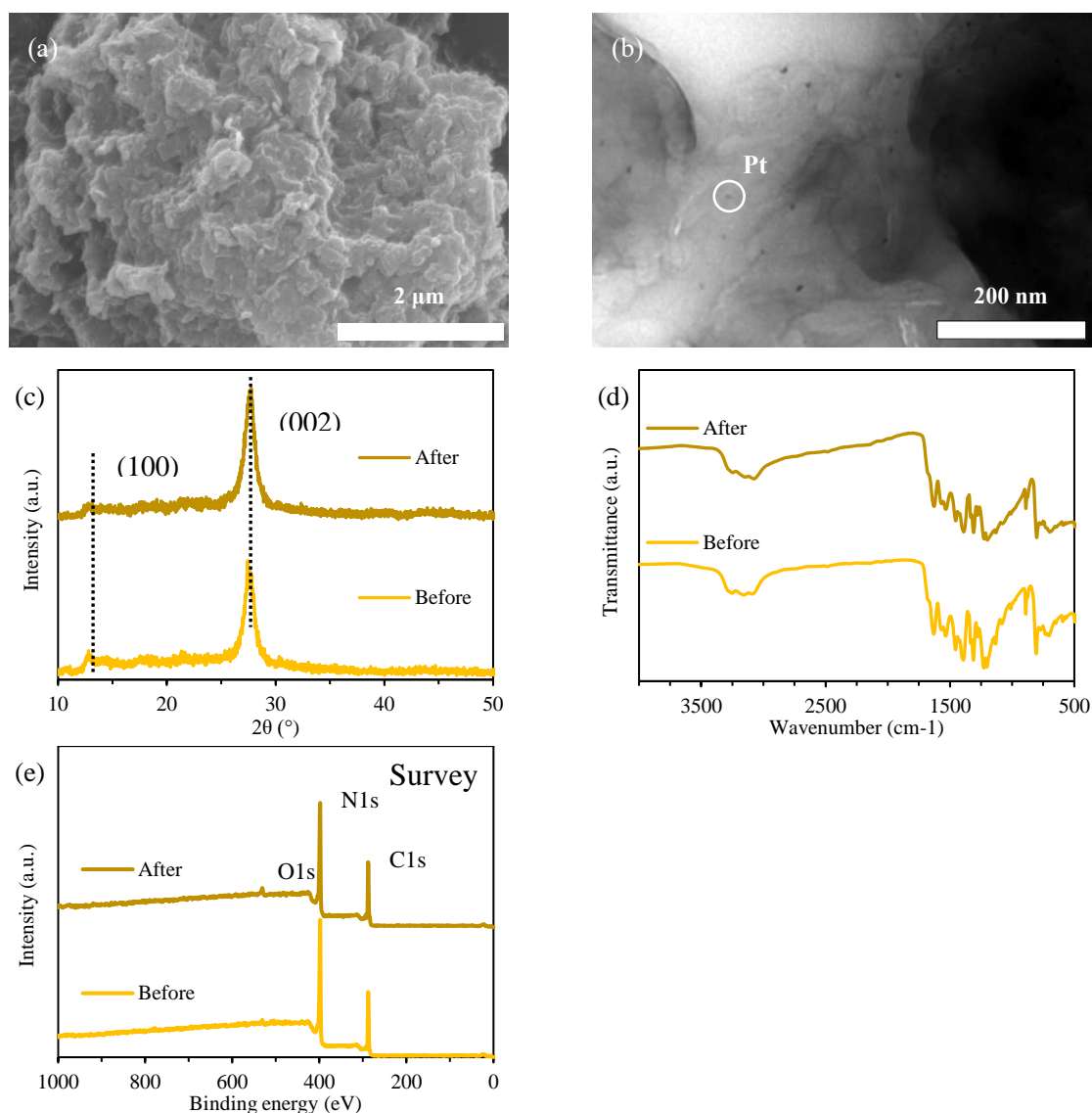


Fig. 3.2.8. (a) SEM image, (b) TEM image, (c) XRD patterns, (d) FT-IR spectra and (e) XPS survey spectra of UTPh after cycling test.

3.2.3 量子収率測定

UTPh の見かけの量子収率(AQY)を 400、420、450、500、550、600、650 nm の波長条件下で測定した。Fig. 3.2.9 より、UTPh の DRS と AQY の結果に相関性が確認された。また、420 nm の AQY が 11.14 %であり(Table 3.2.1)、UTPh 光触媒はヘテロ接合の形成、芳香環修飾により、光子を効率よく利用でき、可視光応答性が向上したと言える。

Table 3.2.1. Apparent quantum yield of UTPh under the 400, 420, 450, 500, 550, 600 and 650 nm.

	400 nm	420 nm	450 nm	500 nm	550 nm	600 nm	650 nm
H ₂ evolution rate ($\mu\text{mol h}^{-1}$)	6.32	5.52	8.90	3.65	0.90	0.75	0
Photo quantity ($\mu\text{mol h}^{-1}$)	73.65	99.11	224.73	235.35	251.26	237.49	435.52
AQE (%)	17.17	11.14	7.92	3.10	0.72	0.63	0

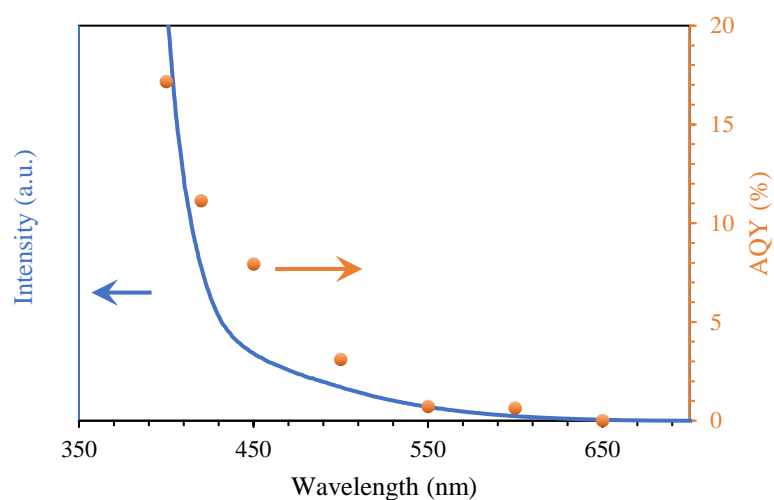


Fig. 3.2.9. UV-vis DRS spectra and wavelength-dependent AQY of UTPh.

3.3 光触媒活性向上機構

上記の結果に基づいて、本実験で調製した UTPh 光触媒の水素生成メカニズムを考察し、Fig. 3.3.1 に示す。UTPh (2.86 eV) のバンドギャップは、芳香環の導入により可視光吸収が向上したため、U (2.98 eV) と比較して大幅に改善された。そのため、可視光照射下で、UTPh は容易に励起し、光生成電子は伝導帯(CB)、正孔は価電子帯(VB)に集まる。さらに、光生成電子正孔対の再結合は、次の要因により大幅に減少する可能性がある。(1)ヘテロ接合の形成による電荷分離性の向上、(2)芳香環の導入によるドナー・アクセプター機構が g-C₃N₄ 骨格内の電荷移動を効率的にする。CB の光生成した電子は、助触媒として光析出された Pt に移動し、水溶液中のプロトンと還元反応を引き起こし、水素を生成する。同時に吸着された TEOA 分子(酸化還元電位 : 0.82 V)による光生成正孔の除去により、酸化反応が起こる。さらに、UTPh の中間準位によって、より長波長の光で電子を励起することが可能となる。これらの理由から、UTPh 光触媒の水素生成活性は、ヘテロ接合の形成と芳香環修飾によって劇的に向上した。

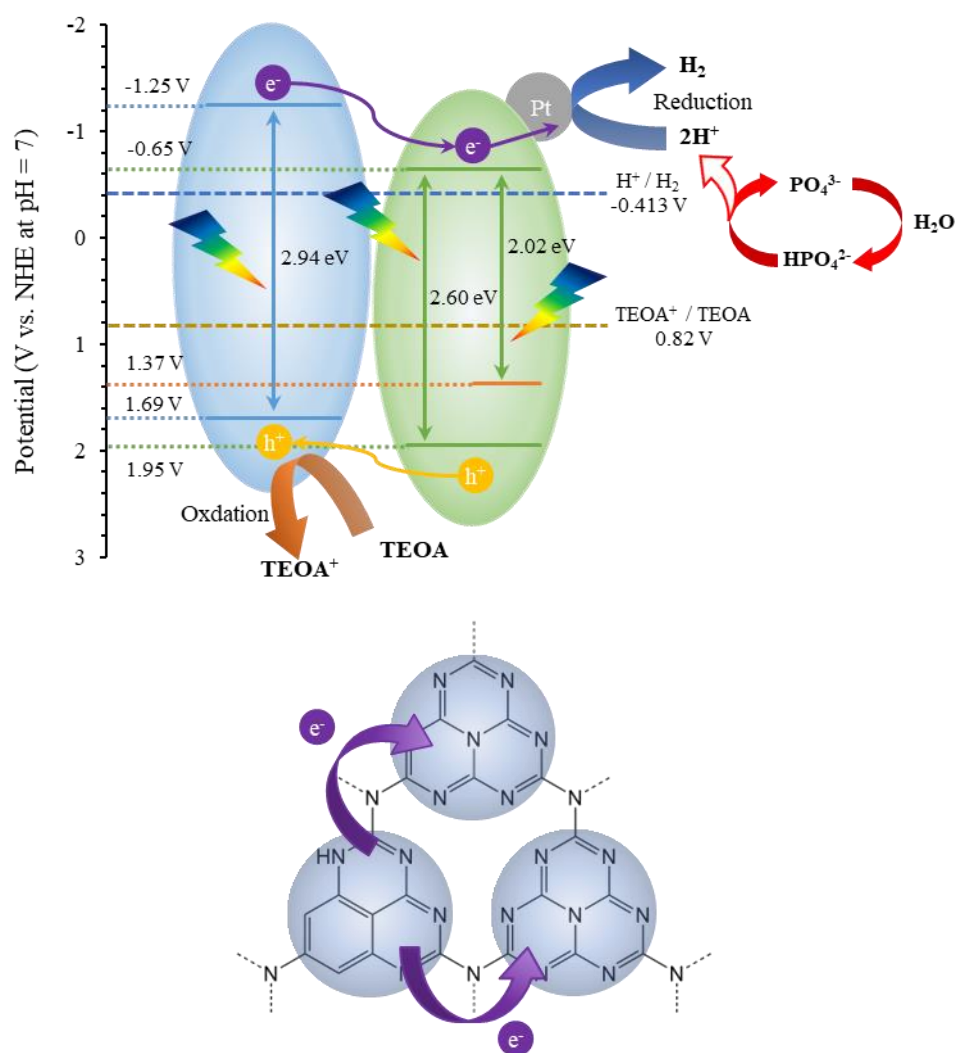


Fig. 3.3.1. Photocatalytic mechanism of UTPh for hydrogen evolution.

第4章 結論

本研究では、 $g-C_3N_4$ に対してヘテロ接合の形成と芳香環修飾を同時に行うことにより、優れた水素生成活性を有する UTPh 光触媒の合成に成功した。

尿素 9 g、チオ尿素 3 g、*N*-フェニルチオ尿素 0.1 g が最適であり、最適化された UTPh の水素生成速度は $1220 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ であった。これは、U ($200 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) と比較して約 6 倍の水素生成活性の向上に成功した。また、UTPh は 420 nm で 11.14% の見かけの量子収率が得られた。さらに、UTPh 光触媒は可視光照射下で安定性に優れており、水素生成は長時間可能であることが判明した。

特性評価の結果から、本研究における $g-C_3N_4$ の光触媒活性の向上は、ヘテロ接合の形成、芳香環修飾による比表面積の増加、光吸収能力の拡大、電子正孔対の再結合の抑制、電荷移動効率の向上に起因すると考えられる。以上より、 $g-C_3N_4$ 骨格内にヘテロ接合の形成と芳香環の導入を同時に達成することは、太陽エネルギーの効率的な変換を行うための光触媒を設計する有望な方法であると考えられる。

参考文献

- [1] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nat. Mater.* 8 (2009) 76-80.
- [2] Y. Ding, Z. Lin, J. Deng, Y. Liu, L. Zhang, K. Wang, S. Xu, S. Cao, Construction of carbon dots modified hollow g-C₃N₄ spheres via in situ calcination of cyanamide and glucose for highly enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 1568-1578.
- [3] F. Dong, Z. Zhao, T. Xiong, Z. Ni, W. Zhang, Y. Sun, W.K. Ho, In Situ Construction of g-C₃N₄/g-C₃N₄ Metal-Free Heterojunction for Enhanced Visible-Light Photocatalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 11392-11401.
- [4] R. Jiang, G. Lu, J. Liu, D. Wu, Z. Yan, Y. Wang, Incorporation of p-conjugated molecules as electron donors in g-C₃N₄ enhances photocatalytic H₂-production, *Renewable Energy* 164 (2021) 531-540.
- [5] S. Sun, J. Li, P. Song, J. Cui, Q. Yang, X. Zheng, Z. Yang, S. Liang, Facile constructing of isotype g-C₃N₄(bulk)/g-C₃N₄(nanosheet) heterojunctions through thermal polymerization of single-source glucosemodified melamine: An efficient charge separation system for photocatalytic hydrogen production, *Appl. Surf. Sci.* 500 (2020) 143985.
- [6] F. Fina, S.K. Callear, G.M. Carins, J.T.S. Irvine, Structural Investigation of Graphitic Carbon Nitride via XRD and Neutron Diffraction, *Chem. Mater.* 27 (2015) 2612-2618.
- [7] S. Li, Y. Peng, C. Hu, Z. Chen, Self-assembled synthesis of benzene-ring-grafted g-C₃N₄ nanotubes for enhanced photocatalytic H₂ evolution, *Appl. Catal., B* 279 (2020) 119401.
- [8] C. Xu, X. Liu, D. Li, Z. Chen, J. Yang, J. Huang, H. Pan, Coordination of π -Delocalization in g-C₃N₄ for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 20114-20124.
- [9] W. Yan, Y. Yu, H. Zou, X. Wang, P. Li, W. Gao, J. Wang, S. Wu, K. Ding, Promoted Photocatalytic Hydrogen Evolution by Molecular Ring-Substituting Doping and Regulation of Charge Carrier Migration in Graphitic Carbon Nitride, *Solar RRL* 2 (2018) 1800058.
- [10] W. Wang, Y. Zhang, L. Feng, H. Li, L. He, In-plane benzene incorporated g-C₃N₄ microtubes: Enhanced visible light harvesting and carrier transportation for photocatalytic CO₂ reduction, *Fuel* 326 (2022) 125073.
- [11] Q. Zhang, J. Chen, X. Gao, H. Che, P. Wang, B. Liu, Y. Ao, Enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A by a novel donor-acceptor g-C₃N₄: π - π interactions boosting the adsorption and electron transfer behaviors, *Sep. Purif. Technol.* 300 (2022) 121947.
- [12] G. Shu, Y. Li, Z. Wang, J. Jiang, F. Wang, Poly(dibenzothiophene-S,S-dioxide) with visible light-

- induced hydrogen evolution rate up to $44.2 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ promoted by K_2HPO_4 , *Appl. Catal. B* 261 (2020) 118230.
- [13] G. Liu, T. Wang, H. Zhang, X. Meng, D. Hao, K. Chang, P. Li, T. Kako, J. Ye, Nature-Inspired Environmental “Phosphorylation” Boosts Photocatalytic H_2 Production over Carbon Nitride Nanosheets under Visible-Light Irradiation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 13561-13565.
- [14] L. Song, T. Li, S. Zhang, Fullerenes/Graphite Carbon Nitride with Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution Ability, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 293-299.
- [15] Z. Jin, L. Zhang, Performance of Ni-Cu bimetallic co-catalyst g- C_3N_4 nanosheets for improving hydrogen evolution, *J. Mater. Sci. Technol.* 49 (2020) 144-156.
- [16] J. Wang, Z. Yang, W. Yao, X. Gao, D. Tao, Defects modified in the exfoliation of g- C_3N_4 nanosheets via a self-assembly process for improved hydrogen evolution performance, *Appl. Catal. B* 238 (2018) 629-637.
- [17] H. Jing, M. You, S. Yi, T. Li, H. Ji, Y. Wang, Z. Zhang, R. Zhang, D. Chen, H. Yang, Precursor-Engineering Coupled Microwave Molten-Salt Strategy Enhances Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance of g- C_3N_4 Nanostructures, *ChemSusChem* 13 (2020) 827-837.
- [18] H. Che, C. Li, P. Zhou, C. Liu, H. Dong, C. Li, Band structure engineering and efficient injection rich- π -electrons into ultrathin g- C_3N_4 for boosting photocatalytic H_2 -production, *Appl. Surf. Sci.* 505 (2020) 144564.
- [19] K. Chen, J. Yan, D. Sun, S. Zhang, Y. Zhao, J. Huang, Electron-donating tris(p-fluorophenyl)phosphine modified g- C_3N_4 for photocatalytic hydrogen evolution and p-chlorophenol degradation, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 1976-1988.
- [20] C. Zhao, Z. Chen, J. Xu, Q. Liu, H. Xu, H. Tang, G. Li, Y. Jiang, F. Qu, Z. Lin, X. Yang, Probing supramolecular assembly and charge carrier dynamics toward enhanced photocatalytic hydrogen evolution in 2D graphitic carbon nitride nanosheets, *Appl. Catal. B* 256 (2019) 117867.
- [21] Y. Yu, W. Yan, W. Gao, P. Li, X. Wang, S. Wu, W. Song, K. Ding, Aromatic ring substituted g- C_3N_4 for enhanced photocatalytic hydrogen evolution, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 17199-17203.
- [22] K. Li, L. Wang, Z. Chen, X. Yang, Y. Yu, W. Zhang, Y. Wang, Y. Shi, K.P. Loh, Q. Xu, Photocatalytic Hydrogen Evolution under Ambient Conditions on Polymeric Carbon Nitride/Donor- π -Acceptor Organic Molecule Heterostructures, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 2005106.

本研究に関する発表

- [1] “Improvement of photocatalytic activity of g-C₃N₄ by modifying aromatic rings”
M. Sato, H. Katsumata, I. Tateishi, M. Furukawa and S. Kaneco
The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, P1056, July 24-29 (2022).

- [2] “Hydrogen production activity by heterojunction g-C₃N₄ photocatalysts with aromatic rings”
M. Sato, H. Katsumata, I. Tateishi, M. Furukawa and S. Kaneco
12th International Conference on Environmental Catalysis, P114, July 30-August 2 (2022).

- [3] “Improvement of Photocatalytic Activity of g-C₃N₄ Modified with Introductions of Intramolecular Heterojunction Formations and Aromatic Rings”
M. Sato, H. Katsumata, I. Tateishi, M. Furukawa and S. Kaneco
The 12th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU, F-37, September 28-29 (2022).

- [4] 「芳香環を導入した窒化炭素光触媒による水素生成の高活性化」
佐藤元紀・勝又英之・立石一希・古川真衣・金子聡
「第 53 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会」, 2H03, 2022 年 11 月 5 日-6 日

- [5] 「ヘテロ接合と芳香環の二重修飾による g-CN 光触媒の水素生成活性の向上」
佐藤元紀・勝又英之・立石一希・古川真衣・金子聡
「分析中部・ゆめ 21」若手交流会・第 22 回高山フォーラム, P26, 2022 年 11 月 12 日

謝辞

本研究を行うにあたり、終始熱心に御指導並びに御教授を賜りました金子聡教授、勝又英之准教授、立石一希助教授、古川真衣技術専門員に厚く御礼申し上げます。

そして、研究生活で大変お世話になりました Aklima Khatun 氏、Mahmudul Hassan Suhag 氏、Monir Uzzaman 氏、M2 の柿内智樹氏、郭斌氏、川口悟志氏、小林巧実氏、阪祐治氏、柴田舞子氏、高井祐汰氏、藤原崇行氏、M1 の今村萌花氏、大西彩太氏、川上将太郎氏、菊地健太氏、黒須美里氏、松井くるみ氏、B4 の浅熊聖氏、飯田裕乃氏、石田聡子氏、稲森晃生氏、大森史也氏、三瓶花音氏、日紫喜由璃氏、藤田純佳氏、吉村真由氏、渡部至玄氏に深く感謝申し上げます。

最後に学生生活を送るにあたり、ご支援していただき、温かく見守ってくれた両親に深く感謝申し上げます。