

論文の内容の要旨

論文題目 アルカリ金属導入ナノ多孔性窒化炭素の開発とその固体塩基性の解明
Development of Alkali Metal-Embedded Nanoporous Carbon Nitride and
Elucidation of its Solid Basicity

氏名 岩本 智行

1. 緒言

固体触媒化学技術は基礎化成品の合成や排ガス処理など、工業化学のみならず、現代社会を多方面で支えており、現在でも活発な触媒開発、反応開発が行われている。近年では反応の制御や安全性に優れるマイクロフロー型反応方式での固体触媒の利用が、特に医薬品合成を中心に報告されており、光触媒の発展などと合わせて固体触媒の開発は新たな段階に進んでいる。

本研究では固体触媒及びその担体として有望な層状窒化炭素 (graphitic carbon nitride; $g\text{-C}_3\text{N}_4$) の簡便な多孔質化の開発及びその利用を検討した。層状窒化炭素 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は、**Fig. 1 (A)** のメレム分子を基本単位としたメレムポリマー鎖が、**Fig. 1 (B)** のように水素結合で平面骨格を形成し、更にそれが上下に積層した構造を持つ高分子化合物で、メラミンやジシンジアミドなどの前駆物質の加熱分解で容易に合成できる。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は光触媒、触媒担体、半導体などへの応用が期待されており、特に光触媒の研究分野で多く報告されている。しかし、機能場や反応場となるその比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ と極めて小さく、高機能化のために高表面積の多孔性窒化炭素の開発が求められている。これまでに鋳型法を用いた多孔性窒化炭素が報告されているが、大規模合成を考えると合成法が煩雑であり、鋳型の除去に大量のフッ酸などのエッチング剤が必要となり、鋳型剤に由来する廃棄物も大量に生じるなどの問題があった。

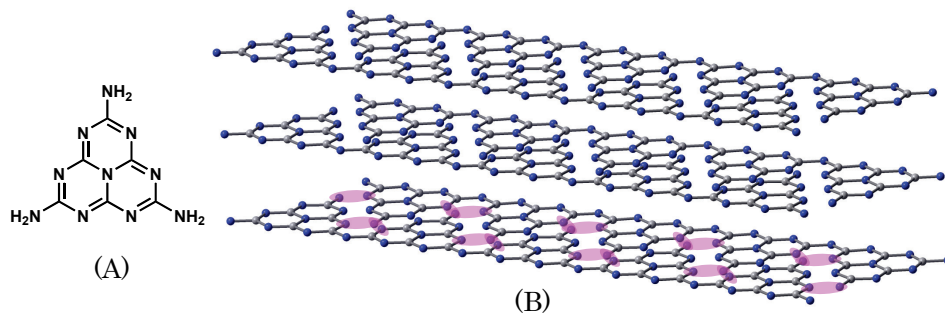


Fig. 1. (A) メレム分子, (B) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ のモデル構造 (水素原子は省略し, 水素結合の一部を桃色で示した.).

2. 本論

2-1. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 多孔質化条件の探査

本研究では後処理法による簡便な $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 多孔質化を検討した. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ が濃硫酸中でのみ沈降することなく, 完全に分散する現象を見出したことから, 濃硫酸で $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を剥離・分散させた後, 再凝集する方法での多孔質化を目指した. (1) 濃硫酸中で攪拌後, 十分に蒸留水で洗浄する【硫酸処理】, (2) 残留硫酸を除去するために 1 M 水酸化ナトリウム水溶液中で攪拌後, 十分に蒸留水で洗浄する【塩基処理】, (3) 窒化炭素中に含まれる水をエタノールに置き換える【溶媒交換】の 3 工程を用いて $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を処理した後, 120°C で真空乾燥して試料調製をした. 各工程の有無と得られた試料の細孔特性の関係を調べた (Table 1). 多孔質化には【硫酸処理】と【溶媒交換】の工程が必要不可欠であり (Entries 1–5), 【硫酸処理】のみでは細孔の形成は見られなかった (Entries 1, 2). また, 【硫酸処理】の工程で濃硫酸の代わりに, 濃塩酸, 酢酸, 希硫酸を用いた場合は, いずれも多孔質化は起こらず, 濃硫酸の使用が不可欠であった. 【塩基処理】は残留硫酸の除去には必要であるが, 細孔形成には大きく影響しなかった (Entries 4, 5). (1)–(3) の 3 工程を経て得られた多孔性窒化炭素をナノ多孔性窒化炭素 (nanoporous carbon nitride; nanoC_3N_4) と記述する. 【塩基処理】に種々のアルカリ金属水酸化物水溶液やアンモニア水を用いた場合は, ほぼ同じ nanoC_3N_4 が得られた. 【溶媒交換】は必要な工程であるが, エタノールの他, メタノール, イソプロパノール, 2-ブタノールを用いても同様の多孔質化が起こり, 特に, 2-ブタノールを用いた場合には nanoC_3N_4 が赤く着色した.

Table 1. nanoC_3N_4 調製の各工程と得られる細孔特性の関係.

Entry	硫酸処理	塩基処理	溶媒交換	BET 比表面積	DH 細孔容積
				$/ \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$/ \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
1				8	0.04
2	✓			5	0.01
3		✓	✓	10	0.06
4	✓		✓	148	0.45
5	✓	✓	✓	170	0.39

2-2. nanoC_3N_4 が示すアルカリ金属イオンの選択的固定化

nanoC_3N_4 中には【塩基処理】時に用いた水酸化ナトリウム由来のナトリウムイオンが約0.9 wt%含まれていた。この現象は $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を【硫酸処理】せずに同様に処理した場合には見られず、 nanoC_3N_4 のみに認められた。塩基をリチウム、カリウム、セシウム水酸化物水溶液に替え、含まれるアルカリ金属イオンの量を ICP-OES で調べた (Table 2)。セシウムの場合やや多いが、いずれも 0.3–0.8 mmol/g のアルカリ金属イオンが nanoC_3N_4 に含まれていた (Entries 1–4)。また、これらのアルカリ金属水酸化物の混合溶液を用いた場合、カリウムイオンが選択的に固定化された (Entry 5)。

Table 2. 種々のアルカリ金属水酸化物を用いた nanoC_3N_4 に含まれるアルカリ金属イオン量の比較。

Entry	アルカリ金属水酸化物 ^[a]	Li /mmol g ⁻¹	Na /mmol g ⁻¹	K /mmol g ⁻¹	Cs /mmol g ⁻¹
1	LiOH	0.49	-	-	-
2	NaOH	-	0.39	-	-
3	KOH	-	-	0.28	-
4	CsOH	-	-	-	0.75
5	LiOH + NaOH + KOH + CsOH ^[b]	0.017	0.041	0.28	(0.030) ^[c]

[a]それぞれ 1 M の水溶液を塩基として用いた。[b]1 M の各アルカリ金属水酸化物水溶液を等量混合したものを塩基として用いた。[c] ICP-MS で測定したが、窒化炭素由来の化合物がセシウムとして観測されるため、参考値として記載した。

2-3. nanoC_3N_4 が示す水への溶出がない固体塩基特性

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ や原料のメラミン、鋳型法で多孔質化した $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ は塩基性が無いのに対して、水を含ませた nanoC_3N_4 は塩基性を示す。また、一般に用いられている固体塩基の多くは金属酸化物で、水中への塩基成分の溶出が起こる。 nanoC_3N_4 では水中に分散後、数日間静置した上澄み液は中性であるのに対して、沈降した nanoC_3N_4 固体表面のみが強い塩基性を示したことから、塩基成分の溶出は起こらない。この性質を活かすために水中での Knoevenagel 縮合やニトロアルドール反応を検討したところ、多くの水溶性、難溶性アルデヒドを基質とした反応では良好な結果を与えた。また、不溶性アルデヒドの場合にはプロトン性極性溶媒と水の混合溶媒を用いると高い収率を与えた。水に溶解するヒドロタルサイト (HT) と比較したところ、 nanoC_3N_4 の方が収率、選択性ともに良い結果を示した (Table 3)。 nanoC_3N_4 と水の懸濁液の上澄み液では反応がわずかに進んだ。これは

Table 3. 水中に溶け出した成分で進むニトロアルドール反応の評価。

塩基	懸濁液 (2 mol%)		遠心分離後の上澄み	
	3	5	3	5
HT	74%	14%	20%	1%
nanoC_3N_4	85%	6%	6%	0%

nanoC_3N_4 の微粉末が上澄み液に含まれていたためであり、溶解した成分によるものではない。ハイドロタルサイトと比べて塩基成分の溶出が極端に少ないことが分かった。

2-4. nanoC_3N_4 の構造と機能発現の相関

以上のような $\text{g-C}_3\text{N}_4$ に見られない nanoC_3N_4 が示す新たな機能の由来はその構造にあると考えた。 nanoC_3N_4 の構造を XRD 測定で調べたところ、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ に見られる層構造を示す回折ピークが非常に弱くブロードになっていることが分かった。 ^{13}C 固体 NMR 法でメレムポリマー鎖骨格を調べたところ、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 骨格と同一であることが分かった。これらの結果から【硫酸処理】によるメレムポリマー鎖の剥離と【溶媒交換】による分散状態を維持した再凝集により、**Fig. 2 (A)** のように nanoC_3N_4 が形成されたと考えられる。この形態変化は細孔形成だけでなく、水素結合により安定化されていたメレムポリマー鎖を化学修飾できる程度に不安定にしている。その結果、通常の $\text{g-C}_3\text{N}_4$ では脱離しないポリマー鎖中のアミノ基から塩基により脱プロトンが起こり、ポリマー鎖が負電荷を持ち、電荷補償のためにアルカリ金属イオンが固定化されたと考えている (**Fig. 2 (B)**)。この負電荷を帯びたポリマー鎖は塩基固体として水中でも有効に働く。

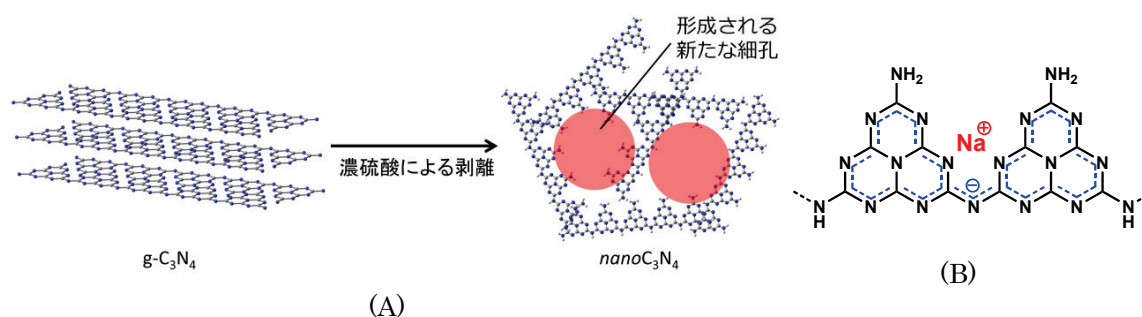


Fig. 2. (A) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ から nanoC_3N_4 への形態変化, (B) 脱プロトン化によるメレムポリマー鎖のアニオン化.

3. まとめ

本研究では固体触媒及びその担体として有望な層状窒化炭素 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を後処理法によって多孔質化することに成功した。すなわち、濃硫酸中で $\text{g-C}_3\text{N}_4$ が分散することを見出したことを契機に、【硫酸処理】→【塩基処理】→【溶媒交換】の簡便な操作で $180 \text{ m}^2/\text{g}$ の高表面積を持つナノ多孔性窒化炭素 nanoC_3N_4 を作り出した。さらに nanoC_3N_4 が、1) アルカリ金属イオンを取り込んで固定化する、2) 水中に溶出しない固体塩基性を示す、などの機能を持つことを明らかにした。特に、一般的な金属酸化物を固体塩基として水中で用いると、その溶出が起こり、反応後に中和が必要となる。 nanoC_3N_4 の水に溶出しない固体塩基性を利用して、水中でも完全に不均一系となる固体塩基触媒反応を実現できることを見出した。