

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 岩本 智行

本論文は 全 6 章からなる。

第 1 章は「緒言」であり、研究の背景や目的が述べられている。層状窒化炭素（グラフィティックカーボンナイトライド； $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ）は、メレム分子を基本単位としたメレムポリマー鎖が互いに水素結合で平面構造を形成し、更にそれが上下に積層した高分子化合物である。1834 年に Liebig によって初めて報告され、今世紀に入って半導体や電極材、光触媒向けの機能性材料として改めて見直され始めた。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の応用上の問題点として、比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さすぎる点が挙げられる。2005 年になって、鋳型剤を用いた合成法により $180 \text{ m}^2/\text{g}$ の高表面積をもつメソポーラス層状窒化炭素（ $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ ）が開発されたが、安全な試薬を用いて、再現性良く大量合成することが難しいなどの欠点を依然孕んでいた。本論文は、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を後処理することで、容易に高表面積化を可能とし、さらに $g\text{-C}_3\text{N}_4$ にはない塩基性をも付与できたことについて論述したものである。

第 2 章「多孔性窒化炭素 nanoC_3N_4 の開発」では、まずメラミンを空気下、 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ で 4 時間加熱処理して合成した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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。そこで、濃硫酸中で $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の積層するメレムポリマー鎖を剥離・分散させた後、再凝集する方法での多孔質化を試みた。その結果、**(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 工程を経て、ナノ多孔性窒化炭素(nanoporous carbon nitride; nanoC_3N_4)が得られることを見出した。特に、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の多孔質化には【硫酸処理】と【溶媒交換】の 2 つが必要不可欠であることを明らかにした点が特筆される。更に、【塩基処理】には種々のアルカリ金属水酸化物水溶液が使用可能であり、【溶媒交換】にはエタノールの他、メタノール、2-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った。

第3章では「 nanoC_3N_4 に発現する新たな機能」について述べている。【塩基処理】を施した nanoC_3N_4 中には水酸化ナトリウム由来のナトリウムイオンが約 0.9 wt% 含まれる。このナトリウムイオンの取込現象は $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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て、含まれるアルカリ金属イオンの量を ICP-OES で調べた結果、いずれも 0.3–0.8 mmol/g の金属イオンが nanoC_3N_4 に含まれていた。また、興味深いことに、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には、カリウムイオンが選択的に取り込まれることも見出した。

原料のメラミンや $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、鋳型法で多孔質化した $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ には塩基性が全くないのに対して、アルカリイオンを含む nanoC_3N_4 は、水に濡らした状態で塩基性を持つことも明らかにした。また、一般的な固体塩基の金属酸化物は、水に溶出するが、 nanoC_3N_4 を水に分散後、数日間静置した上澄み液は中性である。これに対して、沈降した nanoC_3N_4 の固体表面は強い塩基性を示すことから、塩基成分の溶出は全く起こらないと結論づけた。

第4章では「 nanoC_3N_4 の構造解析と機能発現機構の解明」を述べた。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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、 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広幅化していることが分かった。一方、 ^{13}C 固体 NMR 法でメレムポリマー鎖骨格を調べると、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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】による乱雑な再凝集状態の維持により、 nanoC_3N_4 の多孔質化が実現したと結論づけた。これに伴うポリマー鎖の配向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化させており、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、【塩基処理】の際に脱プロトンが起り、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結論した。この負電荷を帯びたポリマー鎖は、固体塩基として水中でも有効に働く。

第5章「 nanoC_3N_4 の水中固体塩基触媒反応への適用」では、 nanoC_3N_4 固体表面のみが強い塩基性を示す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、多くの水溶性アルデヒド・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反応媒体とすると高い収率を与えた。水に難溶性な固体

塩基のハイドロタルサイト (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すこともわかった。 nanoC_3N_4 とHTの懸濁水溶液の上澄み液のみを用いてニトロアルドール反応を行ったところ、HTに比べて nanoC_3N_4 では反応がほとんど進まなかった。このことから、 nanoC_3N_4 では一般的な固体塩基とは異なり、水相への塩基成分の溶出は起こらないと結論した。

第6章では論文全体の総括が纏められている。本研究では、固体触媒や担体としての利用が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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ が高分散化することの発見から、【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、その塩基成分の溶出が起り、反応後に中和操作が必要となる。一方、 nanoC_3N_4 は濾別操作のみで除去できる。したがって、水に溶出しない nanoC_3N_4 の固体塩基性を利用すれば、水中でも完全な不均一系塩基触媒反応が実現される。

結び

本論文中の第2章～4章の一部は尾中 篤氏、増井 洋一氏、王家成氏との共同研究であるが、論文の提出者が主体となって実験、解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。