

博士論文（要約）

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

平成 28 年度

東京大学大学院 総合文化研究科

広域科学専攻 相関基礎科学系

岩本 智行

目次

第 1 章 緒言	1
1-1. はじめに	1
1-2. 層状窒化炭素 $g\text{-C}_3\text{N}_4$	1
1-3. 多孔性窒化炭素	6
1-4. 固体塩基	8
1-5. 本博士論文の構成について	9
第 2 章 多孔性窒化炭素 nanoC_3N_4 の開発	10
2-1. はじめに	10
2-2. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の合成	12
2-3. post-synthesis 法による $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 多孔質化の検討	12
2-4. nanoC_3N_4 合成条件の最適化	15
2-5. 用いるアルコールとアルカリ金属水酸化物が nanoC_3N_4 の細孔形成に 与える影響	18
2-6. まとめ	19
実験項	20
第 3 章 nanoC_3N_4 に発現する新たな機能	22
3-1. はじめに	22
3-2. 選択的アルカリ金属イオン固定化能	22
3-3. 水中に溶け出さない固体塩基性	22
3-4. 2-ブタノールで誘起する UV 吸収帯の変化と光触媒能	22
3-5. まとめ	23
実験項	24
第 4 章 nanoC_3N_4 の構造解析と機能発現機構の解明	26
4-1. はじめに	26
4-2. 窒素吸着測定による nanoC_3N_4 の分析	29
4-3. 粉末 X 線解析による nanoC_3N_4 の分析	33
4-4. 固体 NMR 法による nanoC_3N_4 の分析	35
4-5. 赤外分光法による nanoC_3N_4 の分析	37
4-6. 紫外・可視分光法による nanoC_3N_4 の分析	37
4-7. 走査型電子顕微鏡による nanoC_3N_4 の観察	37
4-8. クロロホルム吸着 nanoC_3N_4 の ^1H MAS NMR 測定を用いた	

<i>nanoC₃N₄</i> の固体塩基性評価	37
4-9. 量子化学計算によるアルカリ金属イオン固定化部位構造の考察	38
4-10. まとめ.....	38
実験項.....	40
第 5 章 <i>nanoC₃N₄</i> の水中固体塩基触媒反応への適用	41
5-1. はじめに	41
5-2. Knoevenagel 縮合への適用.....	41
5-3. 水中ニトロアルドール反応への適用	41
5-4. まとめ.....	42
実験項.....	43
第 6 章 総括	44
報文目録.....	46
学会発表.....	46
特許	47
共著論文.....	47
謝辞	48

第 1 章 緒言

1-1. はじめに

固体触媒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，現代社会を多岐に渡る方面で支えており，現在でも活発な触媒開発，反応開発が行われている^{1,2}．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容器での固体触媒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．

本博士論文は光触媒や触媒担体としての利用が有望視されている一方で，その機能場となる表面が少なく，簡便な多孔質化が困難であった層状窒化炭素 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の新たな簡便に多孔質化する方法の開発と，得られる多孔質窒化炭素 nanoC_3N_4 が持つ，通常の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ では見られない固体塩基性などの機能の発現とその機構について述べるものである．

第 1 章では本研究の背景について述べる．

1-2. 層状窒化炭素 $g\text{-C}_3\text{N}_4$

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 1834 年に Liebig によって報告された最も古くに報告されたポリマーの一つである³．Liebig はこの化合物を melon（メロン）と名付けており，古い文献には Liebig's melon と記述されていることもある．現在は広く $g\text{-C}_3\text{N}_4$ と呼ばれているが，後述するようにグラファイト状とは名ばかりで層構造を持つ以外にグラファイトのような特徴はなく，本来はメロンと呼ぶべきかもしれないが，本論文中においても慣例に従って $g\text{-C}_3\text{N}_4$ と記述する．

¹ K. Weissermel, H. -J. Apre 『工業有機化学 主原料と中間体 第 5 版』東京化学同人 (2004)

² 触媒学会 『触媒便覧』講談社サイエンティフィク (2008)

³ J. V. Liebig, *Ann. Pharm.* **1834**, *10*, 10.

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ が現在のように世界的に半導体や電極材，光触媒向けの機能性材料として改めて見直され始めたのは今世紀に入ってからであるが，幸いなことに日本ではメラミン製造が盛んに行われていた経緯もあり，1960年代から日本カーバイド工業の舟川らがジシアンジアミドからのメラミン製造と関連して加熱，加圧条件によってどのような生成物ができるかを報告している^{4, 5, 6}．この中でも触れられているが，この時期の窒化炭素の基礎研究はほとんど行われておらず，このような研究報告はもっぱら企業の研究所からなされている．また，この時代はまだ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の呼称は使われておらず，構造についても不詳とされていて，正確に構造の分かっているメレムがアンモニア分解で繋がった構造が示されているのみである(Fig. 1-2-1)．

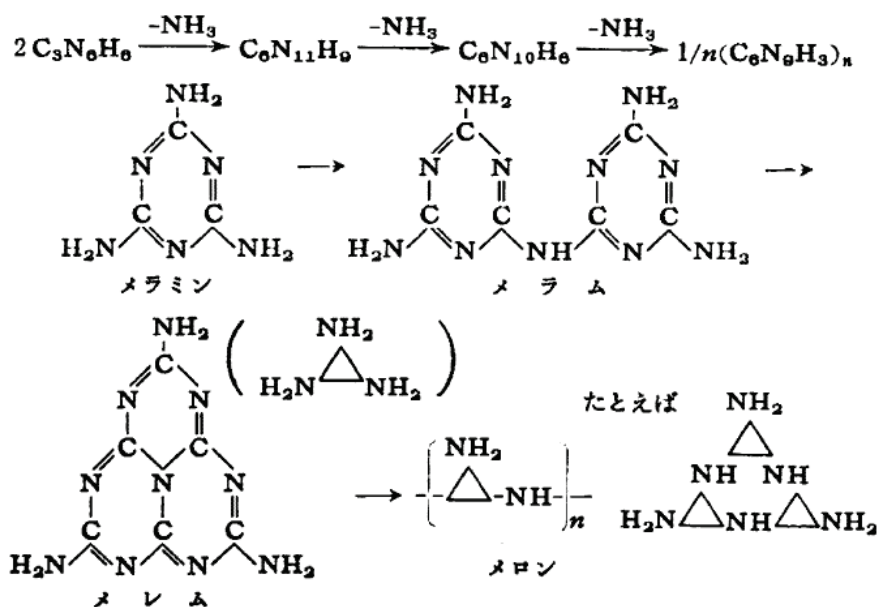


Fig. 1-2-1. 舟川らが主張したジシアンジアミドからの常圧およびアンモニア加圧下で生成する化合物群⁷．

⁴ 滝本，横山，沢田，山下 工化 **66**, 793 (1963)

⁵ 滝本，舟川 工化 **66**, 797 (1963)

⁶ 滝本，舟川 工化 **66**, 804 (1963)

⁷ 滝本，舟川 工化 **66**, 804 (1963)

窒化炭素材料群が注目を浴び始めたのは、1989年にCohenらにより立方晶窒化炭素($\beta\text{-C}_3\text{N}_4$)がダイヤモンド以上の硬度を持つ可能性を理論計算で示したことに端を発する⁸。それまでは海外でもFig. 1-2-2のようなメラミン分子がメラミン加熱時に合成されるメカニズムや、メラミンの電子状態の研究はPaulingらによって行われてきたが⁹、難燃材としての利用を除いては、応用研究は進まなかった。Cohenらの報告以降、硬質材料への応用を目指して $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ の合成が国内外で盛んに研究され、1998年には堀内らによって $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ の微結晶が合成された¹⁰。今なお、大きなサイズの $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 結晶の合成は達成されていないが、このヘテロダイヤモンド系の研究は窒化炭素材料を見直す大きな契機となった。

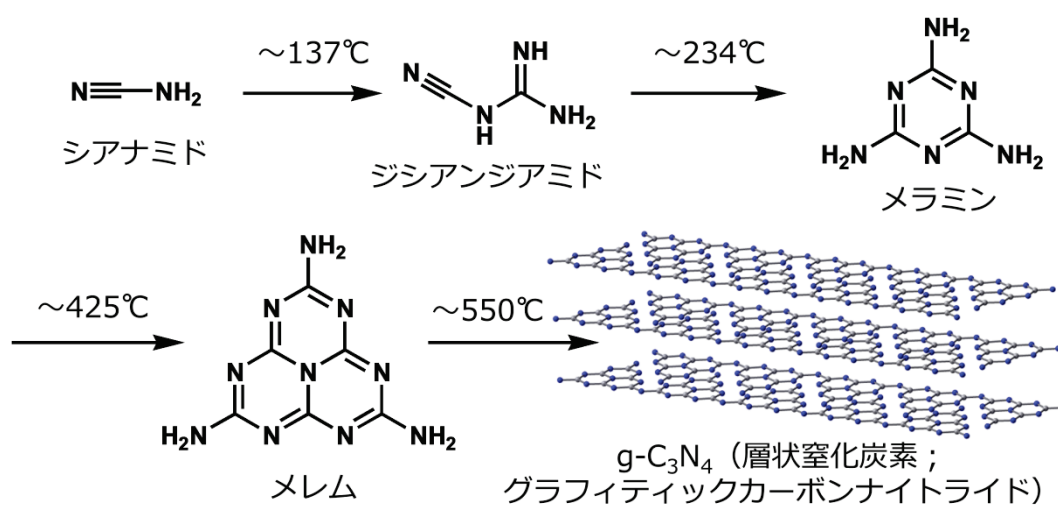


Fig. 1-2-2. メラミンを原料とするメレムと $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の形成プロセス.

Cohen の報告以降、アモルファス窒化炭素や窒化炭素膜など様々な窒化炭素材料が作られており、応用研究も展開された。その一方で、 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ にも言えることだが、窒化炭素材料の分野は目的の構造を持つ材料の合成、及びそのキャラクタリゼーションが難しく、特に先端材料の開発に関しては計算科学が実験科学に先行した。例えば、 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ の微結晶はポリトリアジンに 1000 °C の高温、20 GPa の高圧を加えるとわずかに生成するが、その存在の確認は粉末 X 線回折で行われる¹¹。合成が難しいために単結晶 X 線回折を行えるような良質の試料が作成できず、しかも、軽元素のみで合成されているために XAFS などの分光分析は難しい。そのため、XRD パターンのシミュレーションなどが窒化炭素研

⁸ A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, *25*, 841.

⁹ L. Pauling, J. K. Sturdivant, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1937**, *23*, 615.

¹⁰ Y. Peng, T. Ishigaki, S. Horiuchi, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3671.

¹¹ 旭化成工業株式会社 特開 2000-51678 (P2000-51678A)

究では大きく先行している¹².

本研究で扱う層状窒化炭素 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は、近年、毒性が少ない、金属を含まない、バンドギャップが小さい半導体である、調製が簡便である、などの特徴が他の窒化炭素材料同様に見直され、基礎研究・応用研究ともに盛んに行われている。電極材¹³、光触媒¹⁴、触媒担体などへの適用が検討されたが、その応用研究が加速したのは2005年のAntoniettiらのメソポーラス層状窒化炭素 ($mpg\text{-C}_3\text{N}_4$) の報告¹⁵以降である。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は反応場、機能場となる表面が $8\text{ m}^2/\text{g}$ と小さすぎる点が実用上の問題となっていたが、Antonietti らはシリカナノ粒子を鋳型剤としたいわゆるハードテンプレート法により、 $180\text{ m}^2/\text{g}$ の大表面積 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($mpg\text{-C}_3\text{N}_4$) の合成に成功した。 $mpg\text{-C}_3\text{N}_4$ の登場以降、窒化炭素表面を利用した光反応¹⁶、触媒担体としての利用¹⁷、固体塩基反応への適用¹⁸などが次々と報告されている。特に、期待されていた $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の半導体性を利用した光触媒反応への適用が期待通りに成果を上げている。

Antonietti らにより応用研究が発展した一方で、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の構造に関する基礎研究も進められた。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ でも他の窒化炭素研究と同様に計算化学に基づいたキャラクタリゼーションが行われている。理想的な $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は **Fig. 1-2-3** の平面構造が積み重なった構造をしており、XRD パターンのシミュレーションでは実験的に合成される $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 同様に $2\theta = 27^\circ$ 付近に鋭いピークを持つ。そのため、実験的に合成される $g\text{-C}_3\text{N}_4$ も理想的な $g\text{-C}_3\text{N}_4$ のように **Fig. 1-2-3** のメレムポリマーが二次元平面を形成した構造を取っているとする主張がなされてきた。これに対し、Schnick らは¹⁵N-同位体化 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の¹⁵N 固体 NMR のシミュレーションと実測に基づいて、実験的に合成される $g\text{-C}_3\text{N}_4$ が取り得る構造として、メレムワイヤー鎖で構成される **Fig. 1-2-4** のような平面構造を提示している¹⁹。いずれの構造が正しいかは研究者により意見が分かれており、今なお議

¹² S. Matsumoto, E. -Q. Xie, F. Izumi, *Diam. Relat. Mater.* **1999**, *8*, 1175.

¹³ S. M. Lyth, Y. Nabae, S. Moriya, S. Kuroki, M. Kakimoto, J. Ozaki, S. J. Miyata, *Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20148.

¹⁴ X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Tanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76.

¹⁵ M. Groenewolt, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1789.

¹⁶ B. Kiskan, J. Zhang, X. Wang, M. Antonietti, Y. Yagci, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 546.

¹⁷ (a) K. K. R. Datta, B. V. S. Reddy, K. Ariga, A. Vinu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5961. (b) Y. Wang, J. Yao, H. Li, D. Su, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2362.

¹⁸ F. Su, M. Antonietti, X. Wang, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1005.

¹⁹ B. V. Lotsh, M. Döblingre, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4969.

論が続く問題である. 本研究では Schnick らが提示した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の構造モデルが正しいと考えて研究を進めた.

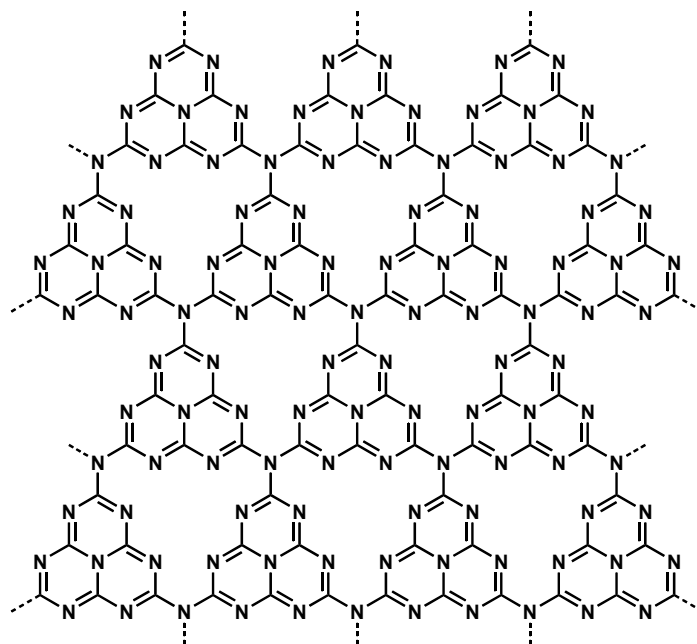


Fig. 1-2-3. 理想的な $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の平面構造.

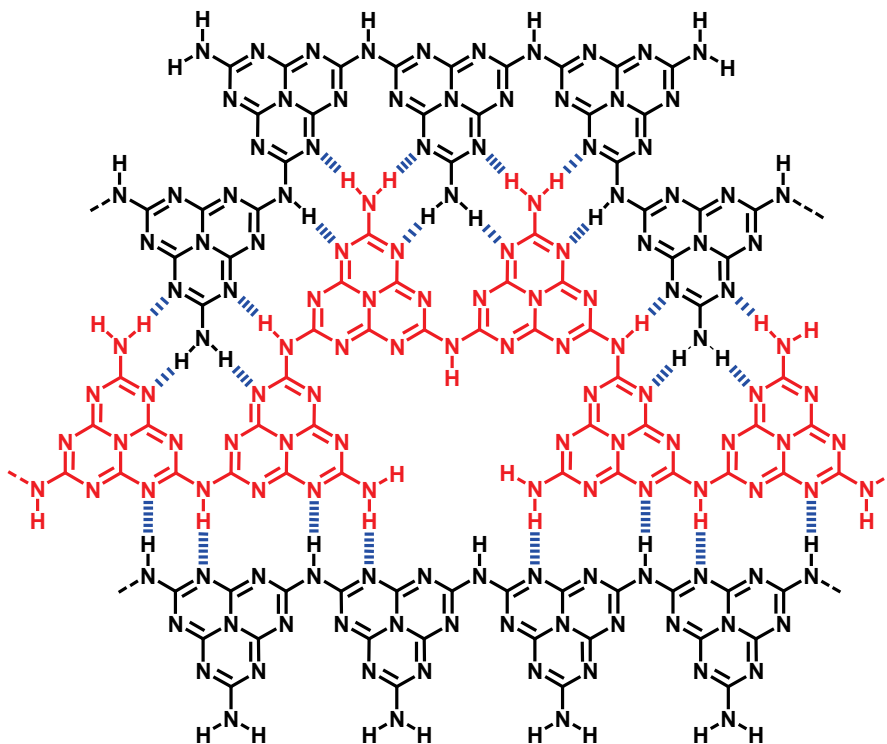


Fig. 1-2-4. Schnick らが提唱する $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の平面構造モデル(青破線は水素結合).

1-3. 多孔性窒化炭素

現在，物質の分離・除去，不安定物質の貯蔵，触媒反応への応用などを目標に様々な多孔質材料が開発されている． $g\text{-C}_3\text{N}_4$ のように反応場となる表面の比表面積（試料重さ当たりの表面積）が極めて小さい材料を，比表面積の大きい多孔質な材料とするには幾つかの手法がある．その一つが $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 合成に用いられているハードテンプレート法である．ハードテンプレート法はシリカ²⁰やゼオライト²¹などの多孔質材料を固形鋳型剤として材料合成の際に混合し，材料合成後に鋳型剤を除去して細孔を形成する手法である． $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ を例にとると，シリカナノ粒子とシアナミドなどの原料の混合物を調製し，加熱して $g\text{-C}_3\text{N}_4$ とシリカナノ粒子の混合物を合成した後，シリカナノ粒子をフッ化水素アンモニウム水溶液などで除いて細孔構造を作る（**Fig. 1-3-1**）．鋳型剤の形状を変えることで思い通りの細孔形状を与えられるため，均一な細孔を持つ多孔体を合成するのに向いた手法である．反面，合成プロセスが煩雑である，除去後の鋳型剤が大量の廃棄物として副生するなどの問題があり，大量合成には向かない．特に，シリカやゼオライトを用いる場合はフッ化水素アンモニウムやフッ化水素酸などの取り扱いが危険な試薬を鋳型剤の除去に用いる必要になることも問題である．

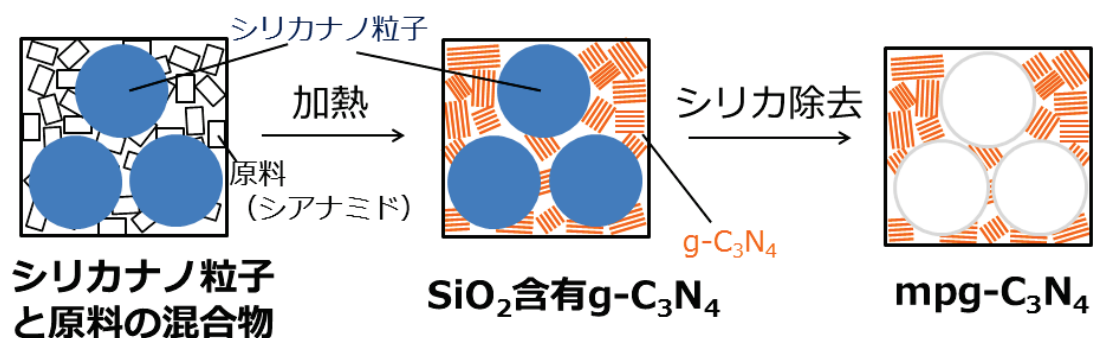


Fig. 1-3-1. $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ 合成の概念図．丸い部分がシリカの除去によってできる細孔．

²⁰ A. Vinu, K. Ariga, T. Mori, T. Nakanishi, S. Hishita, D. Gelberg, Y. Bando *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 1648.

²¹ Z. X. Ma, T. Kyotani, Z. Liu, O. Terasaki, A. Tomita *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4413.

ハードテンプレート法の問題点を解消した手法がソフトテンプレート法である。これは固形の鋳型剤の代わりに界面活性剤などのミセルを鋳型剤とする手法で、メソポーラスシリカなどの合成に用いられる²²。ハードテンプレート法と異なり、鋳型剤の除去は加熱により鋳型剤を焼き飛ばすだけで済むため、比較的少量合成に向けた手法である。反面、鋳型剤を焼き飛ばす温度で分解するような材料やミセルの形成が難しい系には向かない。

ハードテンプレート法やソフトテンプレート法と異なり、鋳型剤を用いない多孔体の合成法もある。例えば、活性炭の合成では炭化させた原料に水蒸気、二酸化炭素、酸素などのガスを吹きつけて加熱することで細孔を与えるガス賦活と言う手法がある²³。また、一般に後処理法（post-synthesis 法）と呼ばれるが、材料合成後に薬品処理を施して材料を微粒子化したり、構造変化させることで多孔質化させる手法もある²⁴。これらは鋳型剤を用いる合成に比べると調製が極めて簡便であるが、反面、手法に汎用性がなく、与えられる細孔も均一でないケースが多い。

多孔性窒化炭素材料の開発では主に mpg-C₃N₄ のようにハードテンプレート法を用いた多孔質化が進められている。g-C₃N₄ は合成時に金属を含んでいると燃焼・分解するため、シリカ以外の鋳型剤の適用は難しいが、様々な形状のシリカナノ粒子を用いた研究が行われている²⁵。ソフトテンプレート法は g-C₃N₄ が 500 °C 以上の温度帯で形成される性質上、適用が難しく、ポスト合成法は佐野らにより検討されているが、g-C₃N₄ の耐薬品性が高いために十分な成果は得られていない²⁶。本研究では調製の簡便さで有利なポスト合成法に取り組んだ。

²² J. Beck, J. C. Vartuli *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 76.

²³ 江口 *活性炭*, **66**, 7, 682 (1971)

²⁴ N. Li, Y. Li, S. Lu, X. Zhang, J. Chen, D. Niu, J. Gu, J. Shi *Sci. Bull.* **2015**, *60*, 1019.

²⁵ (a) K. K. R. Datta, B. V. S. Reddy, K. Ariga, A. Vinu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5961. (b) M. B. Ansari, H. Jin, M. N. Parvin, A.-E. Park, *Catal. Today* **2012**, *185*, 211.

²⁶ T. Sano, K. Takeuchi, N. Negishi, T. Hirakawa, S. Tsutsui, WO 2011-049085 A1.

1-4. 固体塩基

固体塩基とは文字通り塩基性質を持つ固体のことで、これまでにアルカリ土類金属酸化物、アルミナ担持金属水酸化物、アルカリ金属イオン交換ゼオライト、ハイドロタルサイトなどが報告されている²⁷。本博士論文では多孔質化した窒化炭素の固体塩基性について述べるが、その際に比較に用いたハイドロタルサイトについてここで述べる。

ハイドロタルサイトは $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の組成の天然に産出する粘土鉱物である。Fig. 1-4-1 のような構造を持ち、 $400\text{--}500^\circ\text{C}$ で焼成することで層間の炭酸イオンから二酸化炭素が抜け、マグネシウムとアルミニウムの複合酸化物に変化する。この複合酸化物に水や水蒸気を作用させると再び層状化合物となり、層間に水酸化物イオンを持った固体塩基となる。この現象をメモリー効果と呼ぶ。この現象を用いるとハイドロタルサイトの層間に様々なアニオンを導入することができる。例えば、 tBuO^- イオンを導入するとアルドール縮合に高い塩基触媒活性を示すことが知られている²⁸。

本論文では水を溶媒とした塩基触媒反応を検討しているため、焼成後に水を加えることで塩基性を増すハイドロタルサイトが比較固体塩基触媒として適していると考えた。

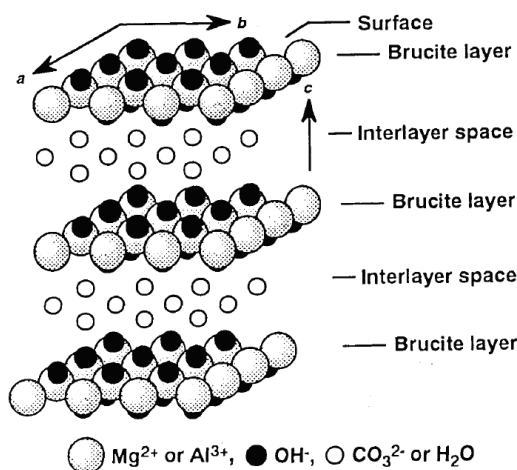


Fig. 1-4-1. ハイドロタルサイトの構造²⁹。

²⁷ 触媒学会 『触媒便覧』 講談社サイエンティフィック (2008) p.393

²⁸ B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavita, Ch. V. Reddy, K. Koteswara Rao, F. Figuaras *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *39*, 3555.

²⁹ 海老谷, 松田, 水垣, 金田 *触媒*, **43**(6), 437 (2001)

1-5. 本博士論文の構成について

本章では本研究の背景について整理した。

第 2 章では安価な試薬のみで簡便に調製可能な多孔性窒化炭素 nanoC_3N_4 の調製方法と比表面積の相関について述べ、高表面積の nanoC_3N_4 の調製に濃硫酸処理と乾燥前のアルコールへの溶媒交換の 2 点が必要不可欠であることを述べる。

第 3 章では nanoC_3N_4 に見られる水中に溶け出さない固体塩基性について述べる。この性質は通常の $\text{g-C}_3\text{N}_4$ には見られない機能であり、この機能と第 2 章で述べた nanoC_3N_4 の細孔が何に由来しているかについて第 4 章で述べる。

第 5 章では nanoC_3N_4 の特徴を活かした水中塩基触媒反応への適用について述べる。

第2章 多孔性窒化炭素 nanoC_3N_4 の開発

2-1. はじめに

本章では私が開発した多孔性窒化炭素 nanoC_3N_4 の調製方法と比表面積の相関について述べる。

緒言で述べたように、多孔性窒化炭素材料は電極材、光触媒、触媒担体などの応用が期待されているが、既報の多孔性窒化炭素材料はハードテンプレートを利用した $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ ³⁰が中心で、鑄型剤の除去にフッ化水素アンモニウムなどの危険な試薬を必要とする、目的の多孔性窒化炭素以上に大量のフッ化ケイ素が副生するなど問題点が多い。また、ハードテンプレート法は細孔構造の制御には適してはいるが、プロセスが煩雑で大量合成には向かない。界面活性剤などを鑄型剤とするソフトテンプレート法やポスト処理による多孔質化は調製が簡便であるが、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ は原料を 550 °Cで加熱分解して合成されるために、ソフトテンプレート法を適用することが難しい。また、ポスト処理での多孔質化は佐野らによって酸処理・塩基処理による多孔質化が検討されているものの、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ は薬剤耐性が高いために有効でなく、高压容器中、150°Cでの処理でも 70 m²/g 程度の比表面積しか得られない³¹。

本研究では $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の構造に着目し、**Fig. 2-1-1**のようにメレムポリマー鎖を剥離させることで多孔質化させることを検討した。その際、種々の酸・塩基での処理を行ったところ、濃硫酸でのみ特異的に $\text{g-C}_3\text{N}_4$ が溶液中に完全に分散することが分かった。濃硫酸は溶媒として利用されることは多くないが、有機物をよく溶かす性質があり、特に、Kevlar[®]繊維（ポリパラフェニレンテレフタルアミド）のように、通常の有機溶媒に全く不溶な材料でも溶解させることができ、実際に紡錘に使用されている³²。Kevlar[®]繊維も **Fig. 2-1-2**のように水素結合と芳香環同士の相互作用で堅牢な構造を持ち、化学的に極めて安定である点で $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と同様であり、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ のメレムポリマー鎖剥離の際の分散剤として濃

³⁰ F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4467.

³¹ T. Sano, K. Takeuchi, N. Negishi, T. Hirakawa, S. Tsutsui, WO 2011-049085 A1.

³² Tanner, D. *R&D Innovator* **1995**, *4*, #184 online article:

http://www.winstonbrill.com/bril001/html/article_index/articles/151-200/article184_boddy.html

硫酸が適しているのではないかと考えた.

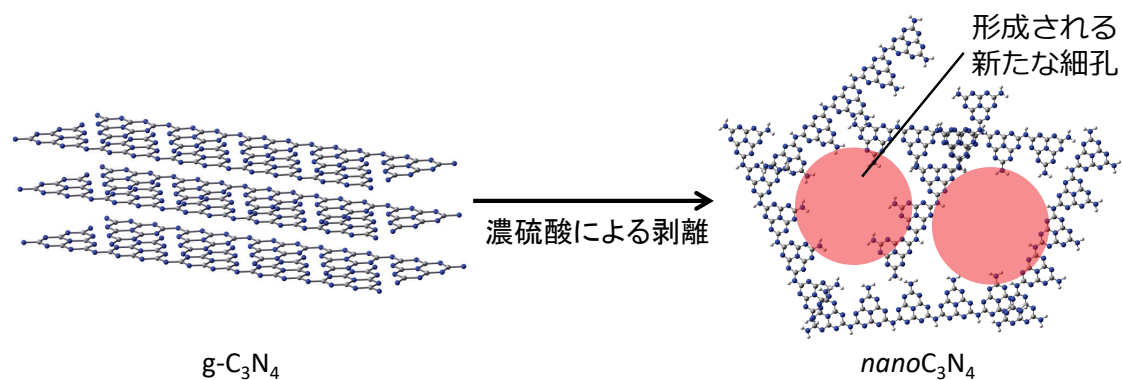


Fig. 2-1-1. 本研究における $g-C_3N_4$ 多孔質化機構の概念図.

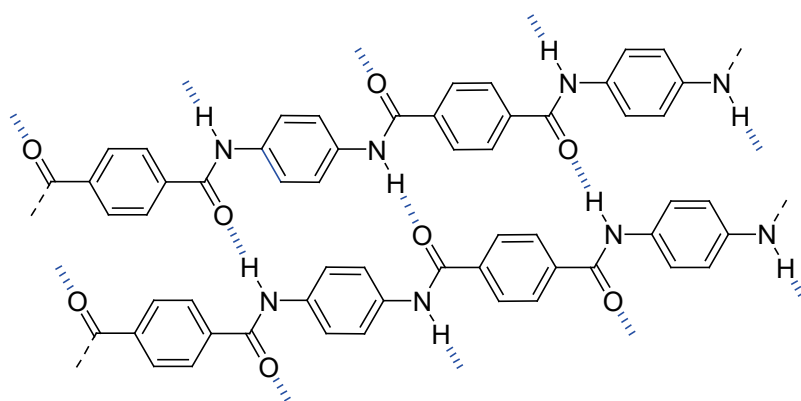
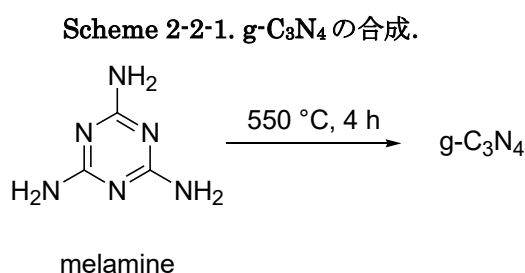


Fig. 2-1-2. Kevlar® 繊維の構造(青点線は水素結合).

本章では、第 2 節で原料となる $g-C_3N_4$ の合成、第 3 節で濃硫酸処理による $g-C_3N_4$ 多孔質化の検討を、第 4 節ではその結果見出された多孔質化の手法の最適化と、開発した $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を持つ多孔性窒化炭素 $nanoC_3N_4$ について述べる.

2-2. g-C₃N₄の合成

原料となる g-C₃N₄ は文献³³を参考に、メラミンを空気下、550 °C で 4 時間加熱処理することで合成した(Scheme 2-2-1). この状態ではメラミンやメレムのオリゴマーが不純物として存在するため、得られた g-C₃N₄ を磨り潰した後、同条件で再加熱を行い、不純物と焼きムラを除いた. こうして得られた g-C₃N₄ を以降では通常の g-C₃N₄ として記載する.



2-3. post-synthesis 法による g-C₃N₄ 多孔質化の検討

合成した g-C₃N₄ に酸処理による多孔質化の検討を行った. まず, g-C₃N₄ を濃硫酸中で攪拌したところ, Fig. 2-3-1 のように g-C₃N₄ が濃硫酸中で完全に分散し, 攪拌を止めても乳液のような状態を維持した. 一方, 濃塩酸, 酢酸, 水酸化ナトリウム水溶液などの他の酸及び塩基では g-C₃N₄ は攪拌を止めると沈降し, 希硫酸でも同様で, 濃硫酸でのみ特異的に起こる現象であった.

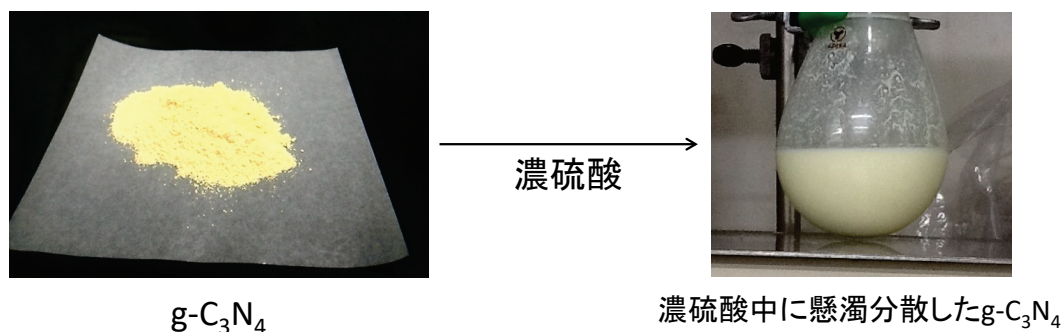
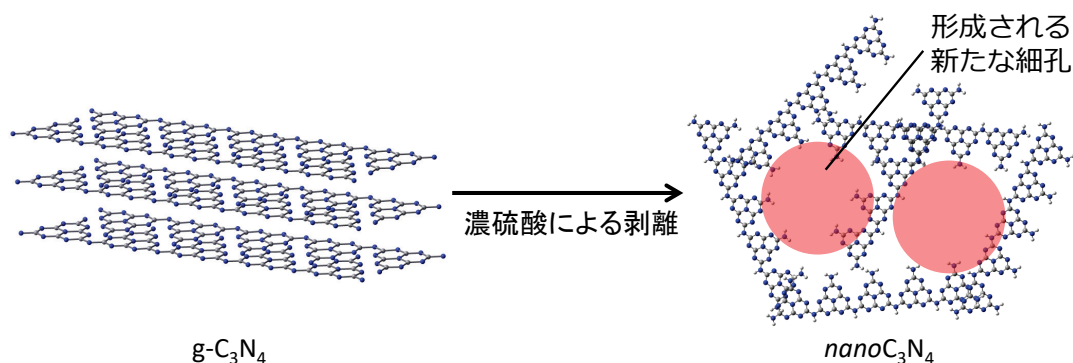


Fig. 2-3-1. 濃硫酸中で g-C₃N₄ が完全に分散した様子.

³³ T. Sano, K. Takeuchi, N. Negishi, T. Hirakawa, S. Tsutsui, WO 2011-049085 A1.

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ がメレムポリマー鎖で形成されているのであれば、この懸濁状態は濃硫酸の強力な溶解性により、ポリマー鎖の剥離・分散が起こった結果だと考えられる。そこで、この状態を利用して **Scheme 2-3-1** のように剥離した板状のメレムポリマー鎖が作る空隙によって多孔質化が行えるのではないかと考えた。

Scheme 2-3-1. 本研究における $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 多孔質化機構の概念図。



まず、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を濃硫酸中で完全に分散させた後、6時間攪拌し続けた。水で十分に洗浄を行うと **Fig. 2-3-2** のような白色の泥状物質が得られた。この泥状物質を $120\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱真空乾燥させたところ、淡黄色の非常に硬い塊状の固体が得られた。この固体の細孔構造を窒素吸着測定により調べたところ、 $5\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積しかなく、通常の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($8\text{m}^2/\text{g}$) よりもかえって細孔構造が失われていた。

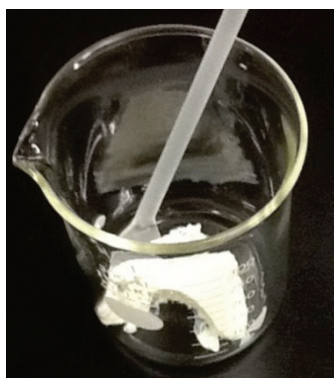


Fig. 2-3-2. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を濃硫酸処理して得られる白色泥状物質。

この非多孔性の窒化炭素は水素結合を形成しやすい水分子が、同様に水素結合を形成しやすいメレムポリマー鎖間に入り込み、水素結合により、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ よりも稠密な構造を作っているために形成されたと考えられる。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を構成するモノマーのメレムと水の相互作用は Schnick らが報告している。水熱処理を行ったメレムは Fig. 2-3-3 のように元のメレム同士が水素結合で相互作用する結晶構造から、水を包接し、水とメレムで水素結合を作る結晶構造をとる。ここで得られた非多孔質の窒化炭素もこれと同様に、試料乾燥の過程で過剰な水が失われ、Fig. 2-3-3 の抱水構造に類する稠密構造をとり、細孔構造を失ったと考えられる。

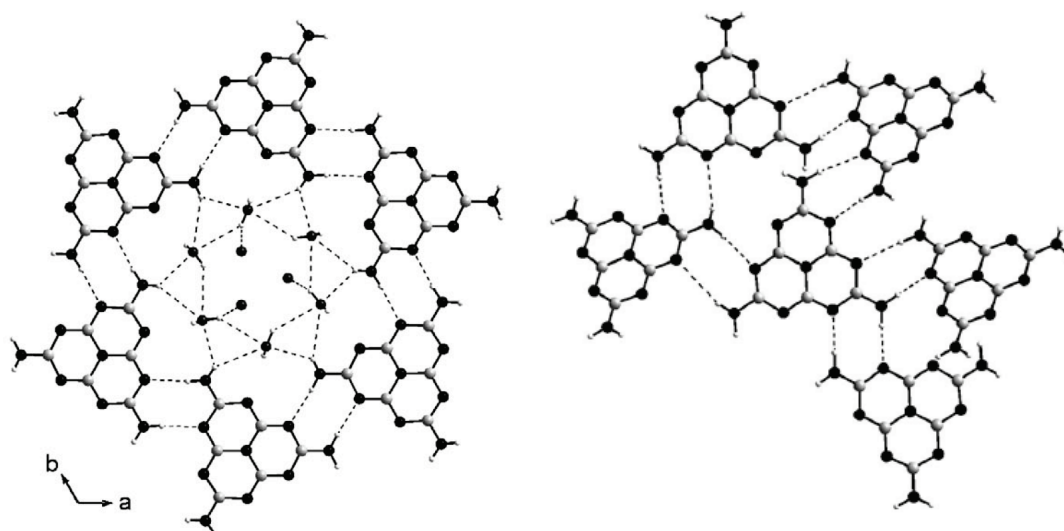


Fig. 2-3-3. 抱水メレム結晶 (左) と結晶性メレム (右) の水素結合様式³⁴.

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ の多孔質化を阻害している水分子を除くために、乾燥前に水を除去することを考えた。そのために、水と完全に混和し、かつ、窒化炭素に水素結合を過剰に形成しない溶媒での洗浄が必要であると考え、アルコールへの含有溶媒の交換を試みた。

³⁴ S. J. Makowski, P. Köstler, W. Schnick *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3248.

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ を硫酸処理した後、十分な水洗をして得られる白色泥状物質をエタノール中で攪拌した後、濾過し、 $120\text{ }^\circ\text{C}$ で真空乾燥を行うと石状の塊にはならず、淡黄色の粉末が得られた。この粉末の細孔構造を窒素吸着測定により調べたところ、 $123\text{ m}^2/\text{g}$ と非常に大きい比表面積を示した。

この粉末は **Fig. 2-3-4** の赤線で示す細孔径分布特性を示し、均一な細孔は持たず、マイクロ孔からメソ孔の領域に広く細孔径が分布特性を示し。このことからこの粉末をナノポーラスカーボンナイトライド (nanoporous carbon nitride; nanoC_3N_4) と名付けた。

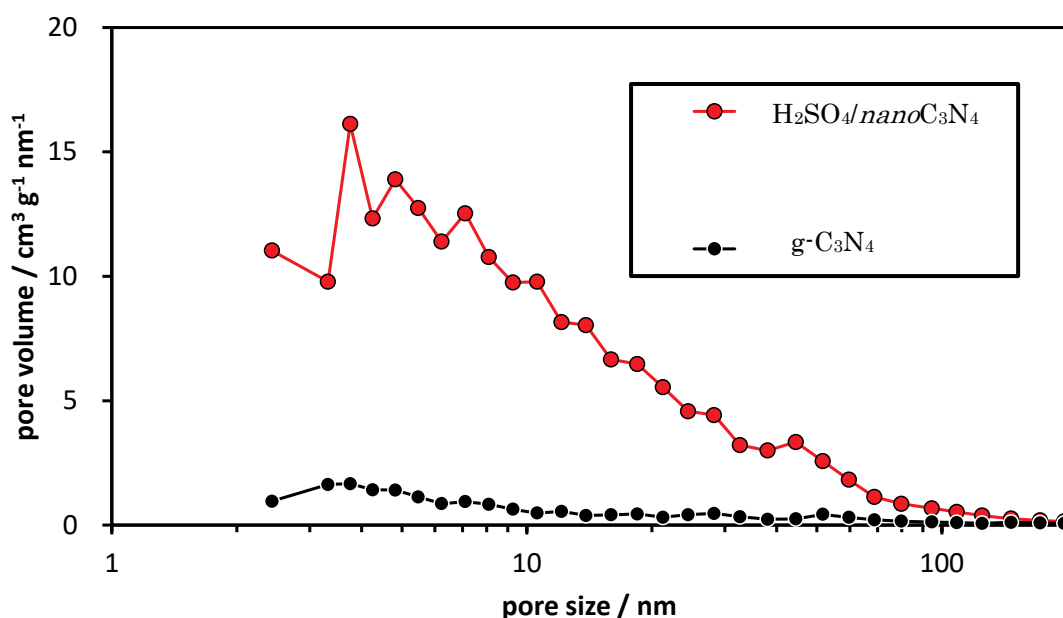


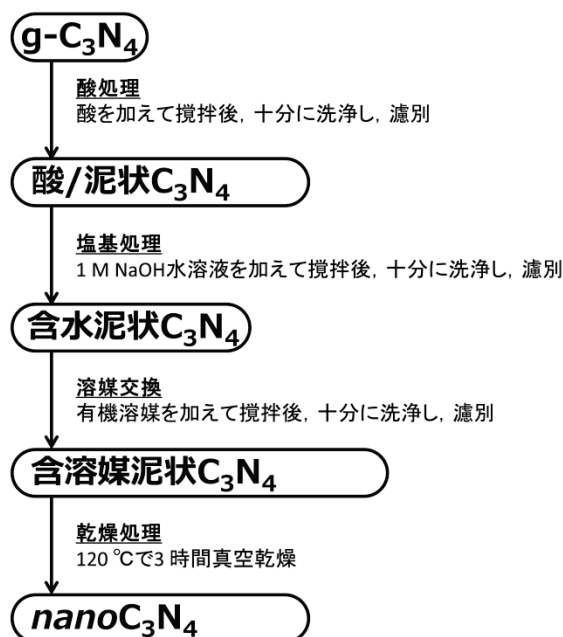
Fig. 2-3-4. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ (赤)と $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (黒)の DH 細孔径分布.

2-4. nanoC_3N_4 合成条件の最適化

前節で述べたように、濃硫酸での処理とエタノールでの洗浄が nanoC_3N_4 (ナノポーラスカーボンナイトライド)の合成に重要であると考え、合成条件の最適化を行った。 nanoC_3N_4 の合成は **Scheme 2-4-1** に示すように大きく分けて【酸処理】、【塩基処理】、【溶媒交換】、【乾燥処理】の4ステップに分けられる。前節の議論から、細孔構造の形成には【酸処理】だけでなく【溶媒交換】が重要であり、【塩基処理】は残留硫酸の除去に必要であるが、この処理が細孔形成に

影響を与える可能性がある。そこで、この 3 ステップの条件を変えた場合に細孔構造がどのように変化するかを窒素吸着測定により調べた。

Scheme 2-4-1. nanoC_3N_4 合成スキーム。



結果を Table 2-4-1 に示す。まず、【酸処理】に関しては、濃硫酸で処理する時間は nanoC_3N_4 の細孔構造の形成に大きな影響は与えなかった (Entry 2, 3)。濃硫酸に代えて濃塩酸、酢酸、希硫酸、水酸化ナトリウム水溶液などの他の酸、塩基を用いた場合、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ に比べると僅かな比表面積の増加は見られるものの、十分な細孔構造は得られなかった (Entry 1, 3, 6, 9 - 12)。濃硫酸以外の酸や塩基では $\text{g-C}_3\text{N}_4$ が完全に分散する現象が見られず、濃硫酸の強力な分散能力が nanoC_3N_4 の調製には必須であることが分かった。

次に、【溶媒交換】に関しては、エタノールの代わりにメタノールを用いても細孔構造の形成に影響はなかった (Entry 3, 4)。一方で、溶媒交換の回数を 2 回に増やしたところ、比表面積に 20-40 m^2/g 程度の増加が見られた (Entry 3, 7 - 9)。このことから窒化炭素中に残留している水は試料乾燥時に形成されていた細孔を壊してしまう阻害要因であり、十分な溶媒交換が重要であることが分かった。

最後に【塩基処理】の影響は、比表面積の微増と細孔容積の微減が確認できた(Entry 3, 7 - 9)。試料調製時に硫酸成分が残留するため、その除去に行っている工程であり、少なくとも細孔形成には大きな影響は与えないことが分かった。

Table 2-4-1. 合成条件による細孔構造の変化.

Entry	酸	酸処理時間 (h)	塩基処理	交換溶媒	交換回数	BET	DH
						比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)
1	-	-	-	-	-	8	0.04
2	c. H ₂ SO ₄	6	-	EtOH	1	123	0.41
3	c. H ₂ SO ₄	1	-	EtOH	1	125	0.37
4	c. H ₂ SO ₄	1	-	MeOH	1	122	0.38
5	c. H ₂ SO ₄	1	-	-	-	4	0.01
6	c. HCl	1	-	EtOH	1	12	0.09
7	c. H ₂ SO ₄	1	あり	EtOH	1	132	0.32
8	c. H ₂ SO ₄	1	-	EtOH	2	148	0.45
9	c. H ₂ SO ₄	1	あり	EtOH	2	177	0.39
10	-	-	あり	EtOH	2	10	0.06
11	H ₂ SO ₄ ^a	1	あり	EtOH	2	18	0.09
12	AcOH	1	あり	EtOH	2	12	0.09

^a濃硫酸：水 = 1：1の体積比で調製した希硫酸を用いた。

これらの結果から、1)濃硫酸を他の酸や塩基で代用することはできないが、処理時間を長くする必要はなく、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を濃硫酸中に分散させることが重要である、2)【溶媒交換】を十分に水を除くことでより大きい比表面積が得られる、3)【塩基処理】は細孔構造にわずかな変化を与えるが、この工程によって細孔構造が壊れることはなく、用途に応じて処理を行えば良い、の3点が分かった。

以降では、Table 2-4-1 Entry 9 に当たる、濃硫酸処理を1時間行い、1 M 水酸化ナトリウム水溶液で塩基処理し、エタノールによる溶媒交換を2回行う方法で調製した nanoC_3N_4 を標準の nanoC_3N_4 とし、用いた試薬の種類を変えた場合は(試薬名)/ nanoC_3N_4 のように記述する。例えば、エタノールに替えて2-ブタノールを交換溶媒とした場合、2-BuOH/ nanoC_3N_4 と記載する。また、特に塩基処理を行わずに調製した nanoC_3N_4 は $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ と記載する。

2-5. 用いるアルコールとアルカリ金属水酸化物が nanoC_3N_4 の細孔形成に与える影響

【論文誌に投稿予定であるため除外】

2-6. まとめ

本章では nanoC_3N_4 の開発と調製条件の最適化について述べた。濃硫酸に分散させた $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を洗浄後、アルコールでの十分な溶媒交換を行い、系中の水を除くことで約 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ の高表面積窒化炭素が得られることが分かった。これは現在多く利用されている多孔性窒化炭素 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ (約 $180 \text{ m}^2/\text{g}$) と同等の比表面積である。 nanoC_3N_4 は合成に鋳型剤を必要とせず、 $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ に比べると非常に調製が簡便であり、特に工業的に利用しやすい多孔性窒化炭素の開発に成功した。また、細孔形成に関しては用いる塩基やアルコールの種類は大きな影響を与えないことも明らかにした。

次の章では $\text{g-C}_3\text{N}_4$ では見られない nanoC_3N_4 特有の機能について述べる。

実験項

g-C₃N₄の合成

文献³⁵を参考に、メラミン 30 g をアルミナるつぼに入れ、マッフル炉 (FP-32, ヤマト科学株) で空気下, 2 °C/min で 550 °C まで昇温後, 4 時間加熱を行い, g-C₃N₄ 黄色固体 17-18 g を得た. 得られた g-C₃N₄ は乳鉢で十分にすり潰し, さらに, g-C₃N₄ 黄色粉末 30 g を同条件で加熱し, g-C₃N₄ 黄色粉末 29.6 g を得た. これを標準の g-C₃N₄ として用いた.

一般的な nanoC₃N₄の合成

g-C₃N₄ 2.0 g を濃硫酸 30 mL に分散させ, 室温で 1 時間攪拌した後, この g-C₃N₄ 懸濁硫酸を十分に冷やした蒸留水 100 mL 中に氷浴中でゆっくりと流し込んだ. 更に蒸留水を加えて 250 mL 溶液とし, 5630 G で遠心機にかけ, 上澄み液を廃棄した. その後, 蒸留水を加え, 遠心分離することを上澄み液の pH が 5-6 になるまで繰り返し(4 回程度), さらに, 蒸留水 200 mL 中で室温下 1 時間攪拌後に遠心分離することを上澄み液の pH が中性になるまで繰り返し(2 回程度), 白色泥状窒化炭素を得た. この白色泥状窒化炭素に 1 M 水酸化ナトリウム水溶液を 20 mL 加え, 室温で 1 時間攪拌した. その後, 蒸留水を加え, 遠心分離することを上澄み液の pH が 8-9 になるまで繰り返し(5 回程度), 蒸留水 200 mL 中で室温下 1 時間攪拌後に遠心分離することを上澄み液の pH が中性になるまで繰り返した(4 回程度). さらに, 蒸留水 200 mL 中で室温下 12 時間攪拌後に遠心分離し, 黄色泥状窒化炭素を得た. この黄色泥状窒化炭素をエタノール 200 mL 中で室温下 1 時間攪拌し遠心分離する操作を 2 回行った. 得られた淡黄色粉末をエタノール 30 mL 中に分散させ, エバポレーターでエタノールを除いた後, そのまま粗乾燥を行った. 最後に, 120 °C, 3 時間真空乾燥し, nanoC₃N₄ の淡黄色粉末 1.5 g を得た.

なお, 遠心洗浄の代わりに吸引濾過を行っても同様の試料が得られたが, 細孔構造に大きな差異は見られなかった.

³⁵ T. Sano, K. Takeuchi, N. Negishi, T. Hirakawa, S. Tsutsui, WO 2011-049085 A1.

窒素吸着測定

窒素吸着測定は日本ベル(株)製 BELSORP 28SA を用いた。測定はサンプル量約 100 mg を用いて 77 K 下で行った。比表面積測定は Brunauer-Emmett-Teller (BET)法で、細孔容積と細孔径分布は Dollimore-Heal(DH)法で解析した。

試薬

メラミン、濃硫酸、酢酸、濃塩酸、エタノール、メタノール、2-プロパノール、2-ブタノールは関東化学(株)より購入したものを使用した。蒸留水は(有)大和商店より購入したものを使用した。

第3章 nanoC_3N_4 に発現する新たな機能

3-1. はじめに

この章では $\text{g-C}_3\text{N}_4$ から nanoC_3N_4 に変換することで現れる3つの新たな機能について述べる。1つ目はアルカリ金属イオンの選択的固定化能, 2つ目は水中に溶け出さない固体塩基性, 3つ目は前章で触れた2-ブタノール使用時の色の变化である。いずれも特定金属種の除去や固定化, 通常の塩基では不可能な水中での固体塩基としての利用, 光触媒能のチューニングなどに展開し得る興味深い機能である。

3-2. 選択的アルカリ金属イオン固定化能

【論文誌に投稿予定であるため除外】

3-3. 水中に溶け出さない固体塩基性

【論文誌に投稿予定であるため除外】

3-4. 2-ブタノールで誘起する UV 吸収帯の変化と光触媒能

【論文誌に投稿予定であるため除外】

3-5. まとめ

本章では通常の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ではなく、 $nano\text{C}_3\text{N}_4$ 化することで初めて発現する 3 つの機能についてまとめた。2-ブタノールによる赤い着色は原因が特定できていないが、アルカリ金属イオンの選択的固定化、水中に溶出しない固体塩基性、 $mpg\text{-C}_3\text{N}_4$ よりも高い光触媒活性はいずれも次章で述べる $nano\text{C}_3\text{N}_4$ の構造に起因するものである。

次章ではこれらの機能獲得も含めた $g\text{-C}_3\text{N}_4$ から $nano\text{C}_3\text{N}_4$ への構造変化について述べる。

実験項

nanoC_3N_4 の調製は第 2 章の実験項に準ずる。

X線光電子分光法(XPS)

測定にはアルバック・ファイ(株)製 PHI 5000 VersaProbe を用いた。X線源に Al モノクロ線源を使用し、ビーム径 100 μm 、帯電中和銃使用して 0–1400 eV を走査した。測定試料はカーボンテープでステージ上に固定した。

誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-OES)

測定には SII ナノテクノロジー社製 SPS5520 を用いた。試料 50 mg をマイクロ波装置にて湿式分解処理後、最終重量を 10 g とし、適宜希釈を行った。

pH 測定

試料調製に用いる蒸留水は超音波照射下で窒素ガスバブリングを行い、二酸化炭素の脱気を行った蒸留水を用いた。測定にはメトラー・トレド社製 340 pH メーターを使用し、pH プロブには InLab Easy BNC を用いた。装置の校正は pH 6.76 と pH 9.18 の 2 点で行った。

懸濁液の遠心分離

試料 375 mg と脱気した蒸留水 15 mL を遠沈管に加え、十分に懸濁させた後にトミー精工製 Suprema 21 で遠心分離を行った。ローターには TA-22 を用い、15 mL 遠沈管にアダプタを付けて操作を行った。

ハイドロタルサイトの焼成

ハイドロタルサイトは和光純薬工業から購入した、組成が $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のものを使用した。ハイドロタルサイト 624 mg を窒素気流下で焼成した。焼成条件は、425°Cまで 105 分で昇温し、450°Cまで 15 分で昇温した後、450°Cを 4 時間維持した。その後、窒素気流下で放冷を行い、室温まで放冷し、386 mg の焼成したハイドロタルサイトを得た。焼成後は速や

かに脱気した蒸留水を加えて使用した.

チオアニソールの光酸化

ナスフラスコ中で 1 mmol の光触媒 10-50 mg, アセトニトリル 3 mL, イソブチルアルデヒド 2 mmol, チオアニソール 1 mmol を加え, 酸素バブリングを行いながら攪拌を行った. 反応は 25 °C の水浴中で行い, 420 nm もしくは 550 nm のカットオフフィルターを取り付けた三永電機製作所製 キセノンランプ XEF-501S で光照射を行った. 収率はガスクロマトグラフィーで決定した.

第4章 nanoC_3N_4 の構造解析と機能発現機構の解明

4-1. はじめに

本章では nanoC_3N_4 の構造解析と第3章で述べた nanoC_3N_4 特有の機能がどのように発現するかについて論じる。第2章では $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を濃硫酸で剥離・多孔質化させて多孔性窒化炭素を開発した。この際に想定した nanoC_3N_4 の構造が分析結果に矛盾しないかの検討を行う。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 自体にも言えるが、窒化炭素の構造を確実に示す証拠を見出すことは非常に難しい。TEM による観察は規則性構造がないために有用な情報を与えない。窒化炭素材料は発光 X 線強度の低い軽元素のみで構成されているため、XAFS などの放射光分析も適さない。結晶性の高い軽元素材料であれば、単結晶 X 線回折で構造を決められるが、結晶性の低い軽元素材料のキャラクタリゼーションは現在も難しい分析の一つである³⁶。

本研究でも nanoC_3N_4 の精密な構造解析は難しく、複数の分析結果に照会しながら、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の構造モデルから想定される nanoC_3N_4 の構造モデル (Fig. 4-1-1) に矛盾しないかを確認することで、モデルの妥当性を議論することに努めた。

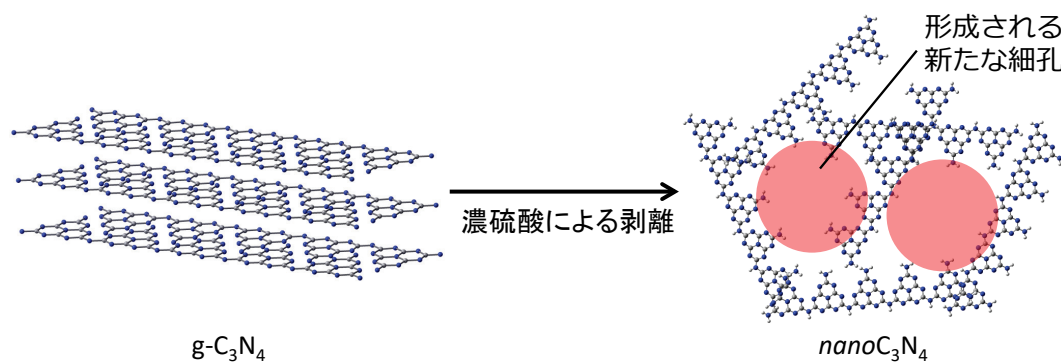


Fig. 4-1-1. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の構造モデルから推定される nanoC_3N_4 の構造モデル。

³⁶ 村松康司 “放射光軟 X 線分光法による炭素材料の精密状態分析”(2007 年炭素材料学会 10 月セミナー)

本検討に当たり、第1章でも述べたように、元になる $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の主骨格をメレムポリマー鎖の集合体であると解釈して検討を進めた。近年、広くメラミンなどの加熱分解物を $g\text{-C}_3\text{N}_4$ と呼称しているのが現状であり、多くの研究で Fig. 4-1-2 のような平面方向もグラファイト状に骨格形成したモデルが示されている。これは層状化合物をグラファイト様化合物と呼んだために生じた誤解であり、この化合物の実体は Lotsch らが述べているように、“メロン (melon)”，もしくは“Liebig のメロン (Liebig’s melon)” と呼ぶべきヘプタジンポリマーの層状集合体であり、平面方向の構造は Fig. 4-1-3 のようにメレムポリマー鎖が相互作用して形成していると考えられるべきである³⁷。Lotsch, Schnick らの ^{15}N MAS NMR による解析で、各種アミン部位の存在の観測、及びその相互作用について議論しているが³⁸、本研究では元素分析に基づいた考察を行った。

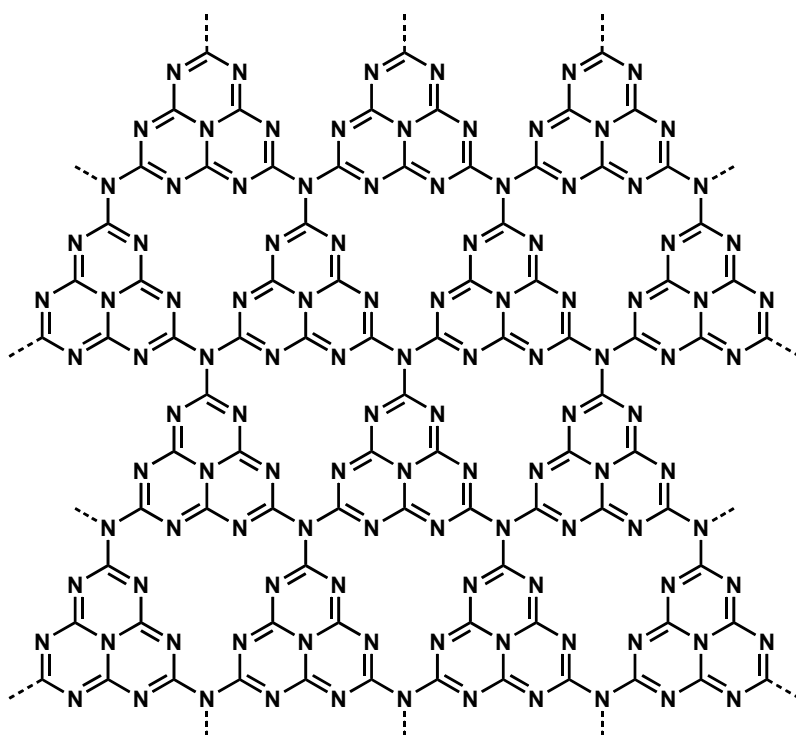


Fig. 4-1-2. 理想的な $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の平面構造.

³⁷ V. W.-h. Lau, I. Moudrkovski, T. Botari, S. Weinberger, M. B. Mesch, V. Duppel, J. Senker, V. Blum, B. V. Lotsch, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12165.

³⁸ B. V. Lotsh, M. Döblingre, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4969.

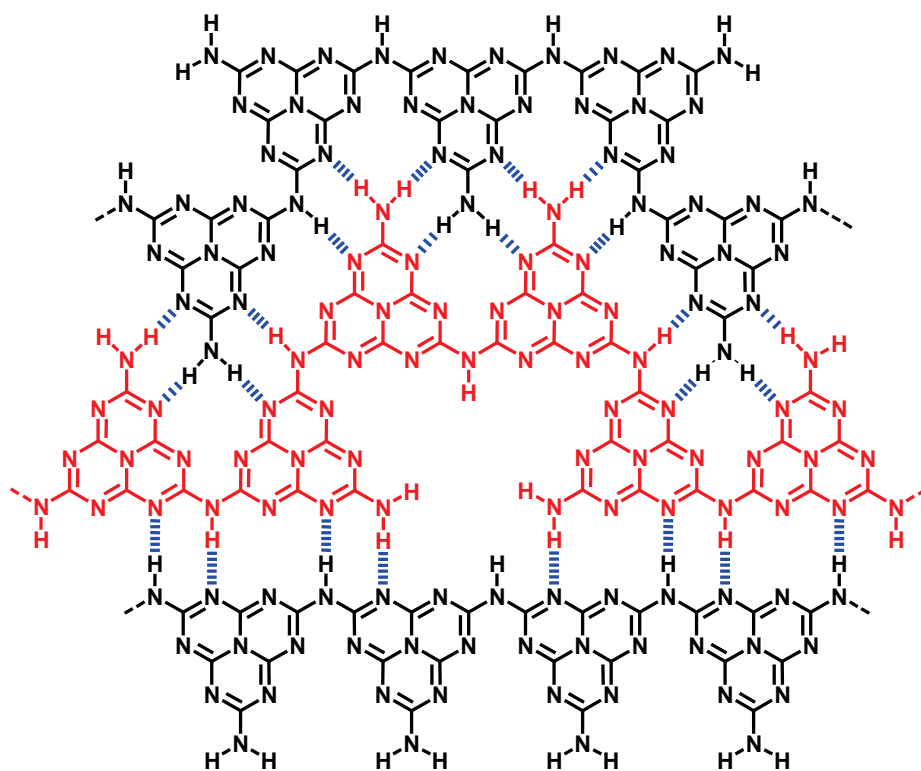


Fig. 4-1-3. Schnick らが提唱する $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の平面構造モデル(青破線は水素結合).

【論文誌に投稿予定であるため除外】

4-2. 窒素吸着測定による nanoC_3N_4 の分析

nanoC_3N_4 の細孔構造を評価するため、 nanoC_3N_4 、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の窒素吸着測定を行ったところ、**Fig. 4-2-1** の窒素吸着等温線が得られた。 nanoC_3N_4 、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ では原点付近の低相対圧域での鋭い立ち上がりがあり、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と異なりマイクロ孔が存在していることが分かる。また、メソ孔に由来するヒステリシスも中~高相対圧域で確認できた。

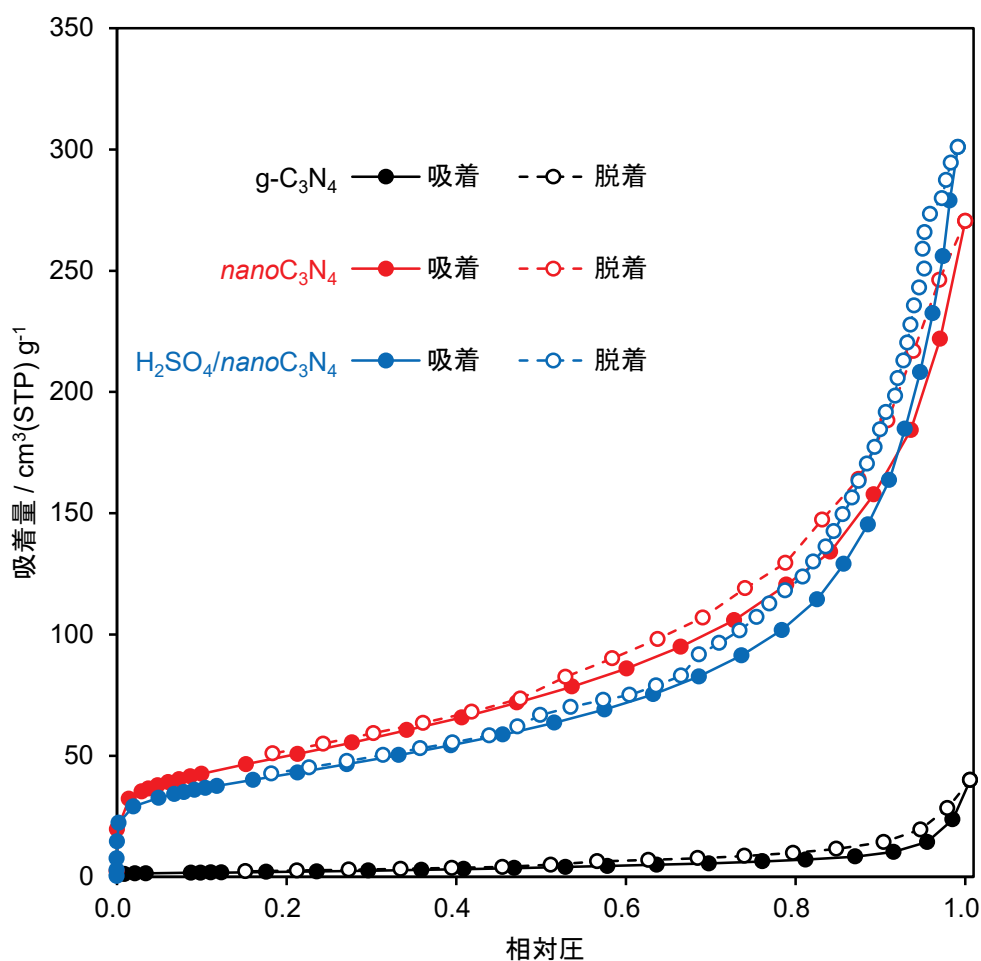


Fig. 4-2-1. nanoC_3N_4 、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の窒素吸着等温線.

Brunauer-Emmett-Teller (BET)法, Dollimore-Heal (DH)法でこの結果を解析したところ, **Table 4-2-1** の BET 比表面積と DH 細孔容積, **Fig. 4-2-2** の DH 細孔径分布図が得られた. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ に比べると nanoC_3N_4 は BET 比表面積が 18 倍以上, DH 細孔容積が 4 倍以上と大きく増加した. また, DH 細孔径分布は 3-4 nm をピークとして, マイクロ孔~メソ孔領域に広く細孔径が分布していた.

Table 4-2-1. nanoC_3N_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の BET 比表面積と DH 細孔容積.

試料	BET 比表面積(m^2/g)	DH 細孔容積(cm^3/g)
nanoC_3N_4	177	0.39
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$	148	0.45
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	8	0.09

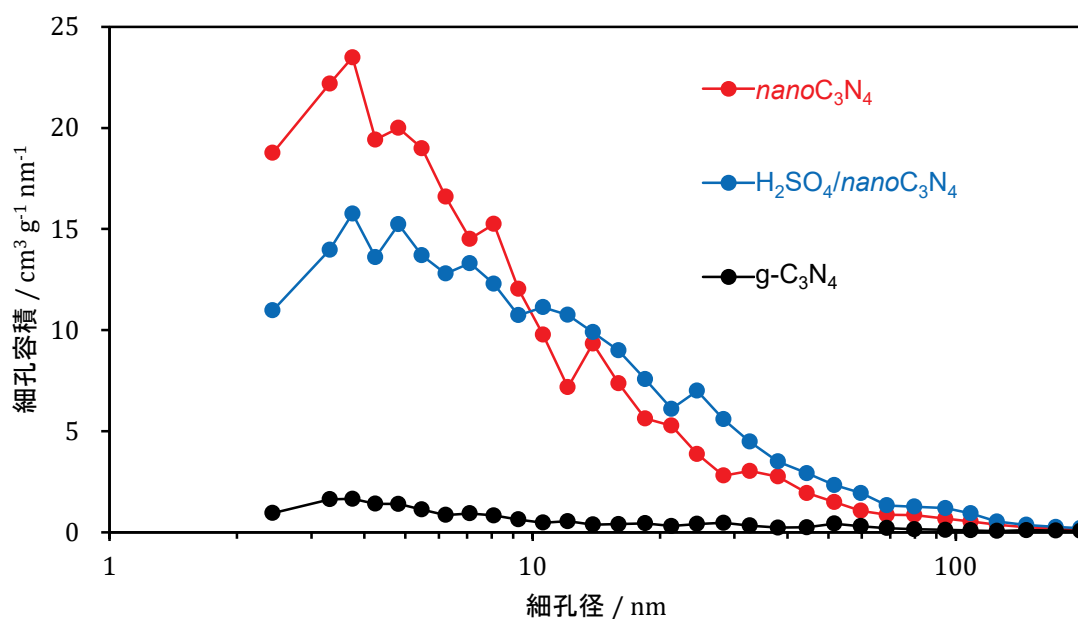


Fig. 4-2-2. nanoC_3N_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の DH 細孔径分布図.

均一な細孔で構成されていないのは、剥離した板状のメレムポリマー鎖がランダムに配向していることによると考えられ、提唱するモデル(**Fig. 4-1-1**)に矛盾しない。また、第 2 章で述べた様に、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ は調製時に水を含ませた状態から乾燥させると $\text{g-C}_3\text{N}_4$ よりも比表面積、細孔容積が小さくなる。この現象は nanoC_3N_4 でも観測された。

Fig. 4-2-3 は水中で加熱還流処理した $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ の窒素吸着等温線が再び試料を乾燥させる前に含んでいる溶媒の種類で細孔の状態がどう変化するかについて調べたものである。**Table 4-2-2**, **Fig. 4-2-4** に BET 法, DH 法による解析の結果を示した。水中で加熱還流後の $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ を水を含んだ状態でそのまま乾燥させると、大きく細孔構造は失われた (図表中では $\text{H}_2\text{O}@\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ と記述した)。一方、試料調製時と同様、溶媒交換を行って含まれる水をエタノールに置き換えた状態で乾燥させると、細孔構造は完全に回復した (図表中では $\text{EtOH}@\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ と記述した)。 $\text{H}_2\text{O}@\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ で細孔構造が大きく失われるのは水がメレムポリマー鎖に強く水素結合し、水が媒介してメレムポリマー鎖同士を結びつけて稠密な構造をとったことによると考えられる。これは $\text{g-C}_3\text{N}_4$ には見られない現象であり、 nanoC_3N_4 の構造モデルの妥当性を強く支持する結果である。

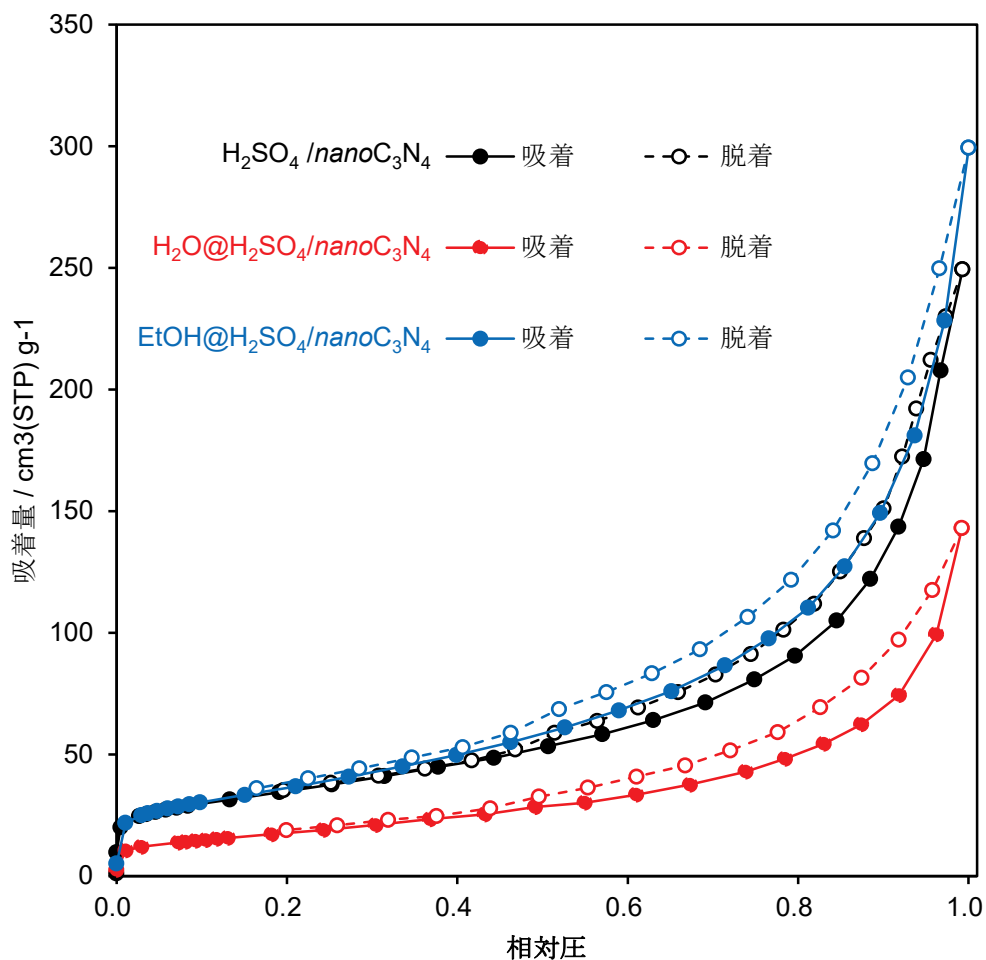


Fig. 4-2-3. 水中で加熱還流後の $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ の乾燥前の状態による吸着等温線の変化。
 $\text{H}_2\text{O}@\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$, $\text{EtOH}@\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ は $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ を水中での加熱還流後、
それぞれ水、エタノールを含んだ状態で再び乾燥させた試料。

Table 4-2-2. 水中で加熱還流後の $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ の乾燥前の状態による BET 比表面積と DH 細孔容積の変化。

試料	BET 比表面積(m^2/g)	DH 細孔容積(cm^3/g)
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ [a]	125	0.373
$\text{H}_2\text{O}@\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$	66	0.217
$\text{EtOH}@\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$	133	0.423

[a] この実験に用いた $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ は試料調製時に 1 度しか溶媒交換していないため、通常の $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ より表面積は小さい。

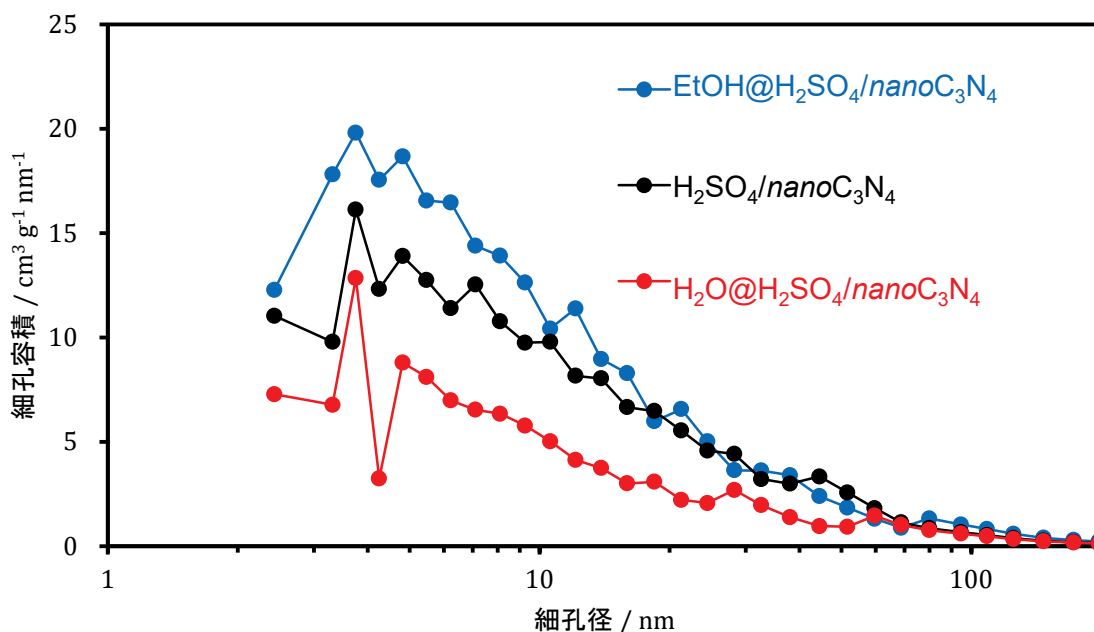


Fig. 4-2-4. 水中で加熱還流後の $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ の乾燥前の状態による DH 細孔径分布の変化.

一方で、第 2 章で述べたように硫酸イオンの残留・除去操作は細孔構造に大きな影響を与えなかった。このことから、濃硫酸処理の際に nanoC_3N_4 の細孔構造がほぼ出来ていることが分かる。

本節では $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ と nanoC_3N_4 の窒素吸着測定による細孔構造評価から、考案した nanoC_3N_4 の構造モデルの妥当性を論じた。

4-3. 粉末 X 線解析による nanoC_3N_4 の分析

nanoC_3N_4 の構造を評価するため、 nanoC_3N_4 , $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を粉末 X 線解析した (Fig. 4-3-1). $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (黒のパターン) の層構造由来の 27.8° 付近の鋭いピークが、 nanoC_3N_4 (赤のパターン) では大きく崩れている。同じ多孔質の $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ (青のパターン) でもこのピークの強度は弱く観測されるが、同程度の比表面積にも関わらず、 nanoC_3N_4 では極端にピークが崩れている。このことから、硫酸処理によって $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の微粒子化が起こってピークが弱く広幅化したのではなく、層構造が剥離・分散・再凝集をして不規則な配向をとり、多孔質化したことが分かる。

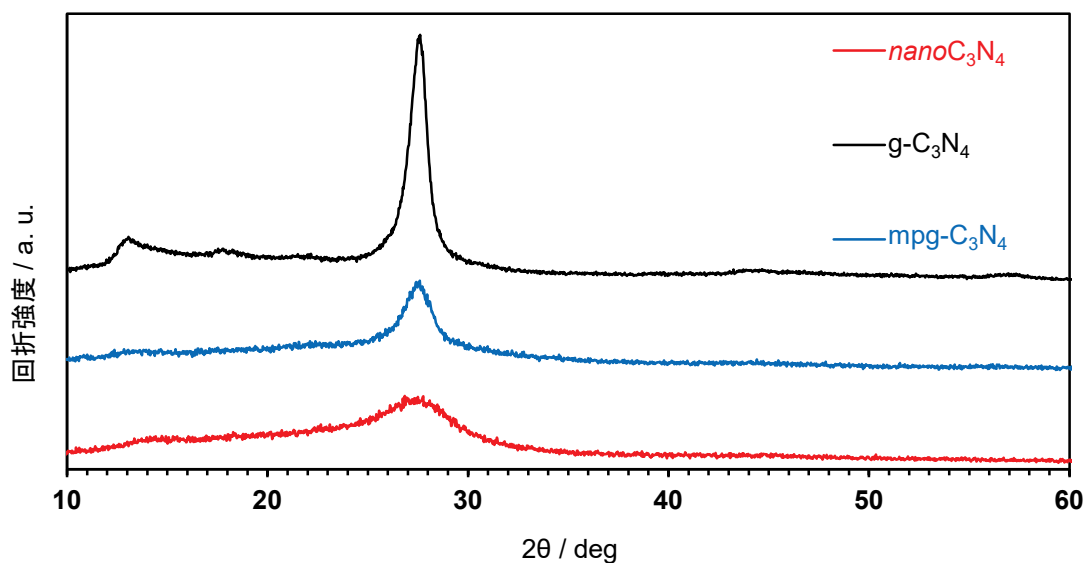


Fig. 4-3-1. nanoC_3N_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の粉末 X 線回折パターン.

この積層構造の崩れは $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ でより顕著に観測される. Fig. 4-3-2 に $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (黒), nanoC_3N_4 (赤), $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ (青) の XRD パターンを重ね合わせたものを示した. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ で層構造の回折ピークが大きく崩れていることが分かる. これはメレムポリマー鎖が残留硫酸によりプロトン化することでポリマー鎖架橋位のアミノ基が sp^3 混成軌道を形成し, 骨格に捻れが生じてポリマー鎖の再積層を抑制しているためであると考えられる. そのため, 【塩基処理】で残留硫酸を除いた nanoC_3N_4 では積層を示すピークがある程度回復している.

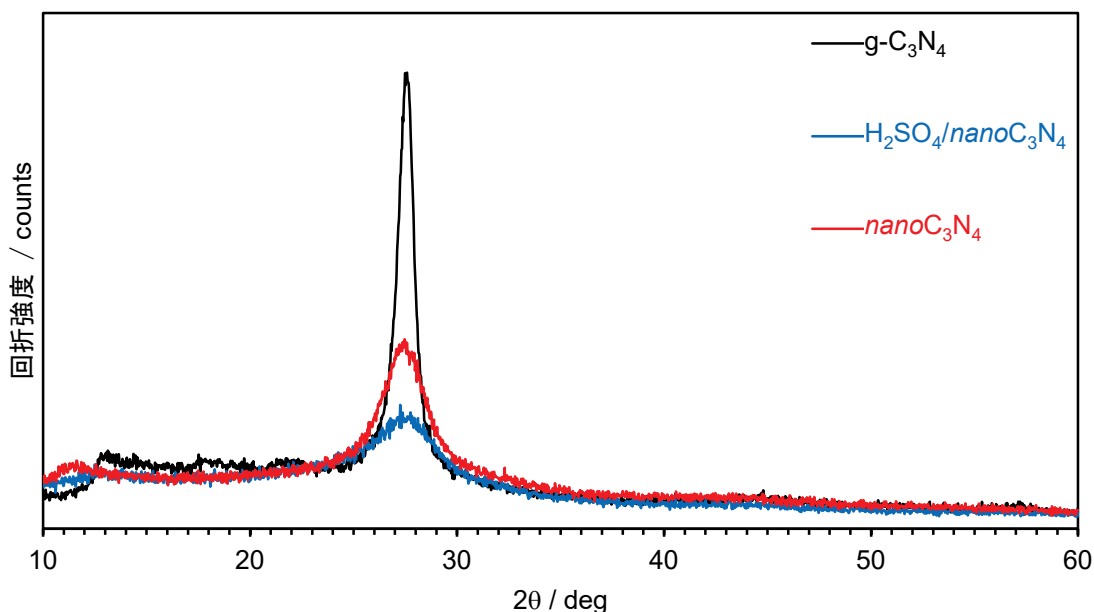


Fig. 4-3-2. nanoC_3N_4 と $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ の層構造由来のピークの崩れ方の比較.

4-4. 固体 NMR 法による nanoC_3N_4 の分析

nanoC_3N_4 の構造を評価するため、 nanoC_3N_4 、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の ^{13}C 固体 NMR 測定を行った (Fig. 4-4-1). nanoC_3N_4 、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ ともに $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と同様に図中に示したヘプタジン骨格中の C1, C2 に帰属される sp^2 炭素のピークのみが確認された. 従って、濃硫酸処理に伴うメレムポリマー鎖の分解は起こっていない.

硫酸イオンの残留の影響は、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ のスペクトル中に C2 のピークの右すそ部分の盛り上がりで認められた (Fig. 4-4-1 中の ↓ マークで示した部分). この盛り上がりは nanoC_3N_4 では全く見られなかったことから、硫酸によるメレムポリマー鎖へのプロトン化に由来すると考えられる. 前節でも議論したように、プロトン化によってメレムポリマー鎖の架橋位の窒素原子が sp^3 混成をとると、共役系が広がる板状分子のメレムポリマー鎖に捻れが生ずる. この捻れがメレムポリマー鎖の配向を変えて、C2 の化学シフトが異なる成分になって観測されたものと考えられる.

第3章で議論したように、XPS 測定の結果でも残留硫酸は【塩基処理】によって完全に除去され、ナトリウム由来のピークが現れるほかは $g\text{-C}_3\text{N}_4$ と nanoC_3N_4 の間に変化は認められなかった。このことと合わせ、 ^{13}C CP MAS NMR スペクトルの変化が $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$ でわずかに認められるのみで、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ と nanoC_3N_4 は同一の NMR スペクトルを示していることは濃硫酸処理がポリマー鎖の剥離・分散のみに寄与していて、骨格の分解は起こさないことを示している。

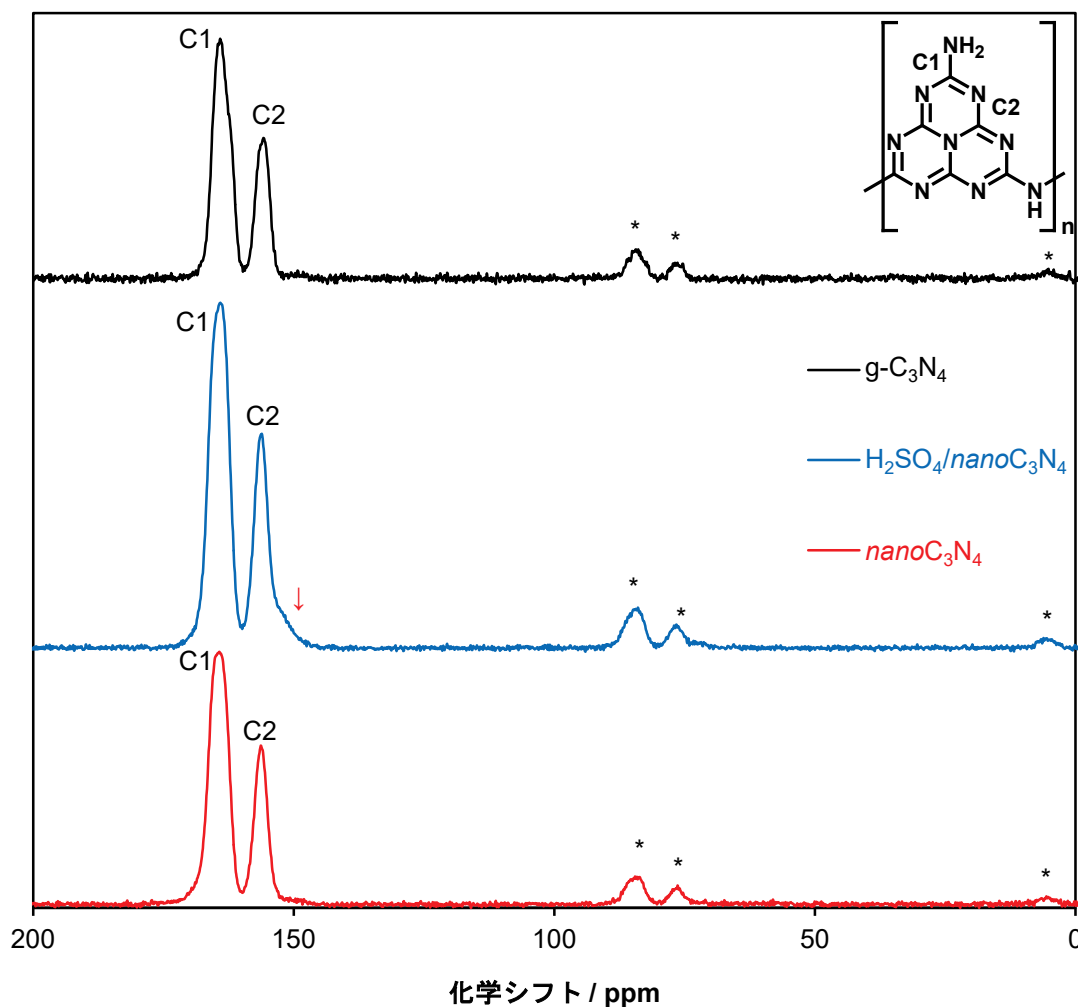


Fig. 4-4-1. nanoC_3N_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{nanoC}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の ^{13}C -CP/MAS NMR スペクトル (*はスピニングサイドバンド)。

【論文誌に投稿予定であるため除外】

4-5. 赤外分光法による nanoC_3N_4 の分析

【論文誌に投稿予定であるため除外】

4-6. 紫外・可視分光法による nanoC_3N_4 の分析

【論文誌に投稿予定であるため除外】

4-7. 走査型電子顕微鏡による nanoC_3N_4 の観察

【論文誌に投稿予定であるため除外】

4-8. クロロホルム吸着 nanoC_3N_4 の ^1H MAS NMR 測定を用いた nanoC_3N_4 の固体塩基性評価

【論文誌に投稿予定であるため除外】

4-9. 量子化学計算によるアルカリ金属イオン固定化部位構造の

考察

【論文誌に投稿予定であるため除外】

4-10. まとめ

本章では nanoC_3N_4 の構造解析とそれに基づく機能発現のメカニズムに関して述べた。冒頭で示した nanoC_3N_4 の構造モデル (Fig. 4-1-1) に矛盾するようなデータは見つからず、特に、粉末 X 線解析、固体 NMR 法、赤外分光法による解析結果は本モデルを強く支持した。また、 nanoC_3N_4 が剥離したメレムポリマー鎖で形成されているのであれば、ポリマー鎖同士の水素結合により安定化されていたアミン上のプロトンが塩基によって容易に抜けてマクロアニオン化し、それが原因でアルカリ金属イオンの固定化能と固体塩基性が発現することをクロロホルム吸着 nanoC_3N_4 の ^1H MAS NMR 測定と量子化学計算による考察から説明した。以上から、 nanoC_3N_4 は Fig. 4-10-1 のような乱雑に配向したメレムポリマー鎖を主骨格とし、その一部が脱プロトン化してアルカリ金属イオンを固定化した構造であると考えられる。

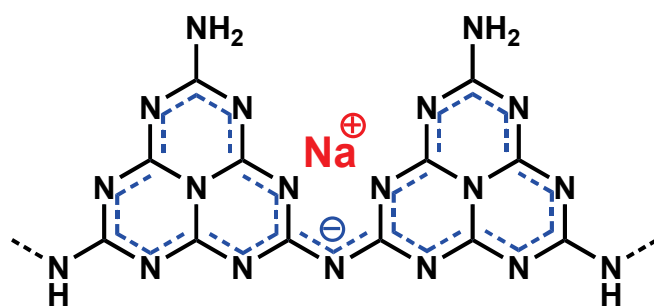
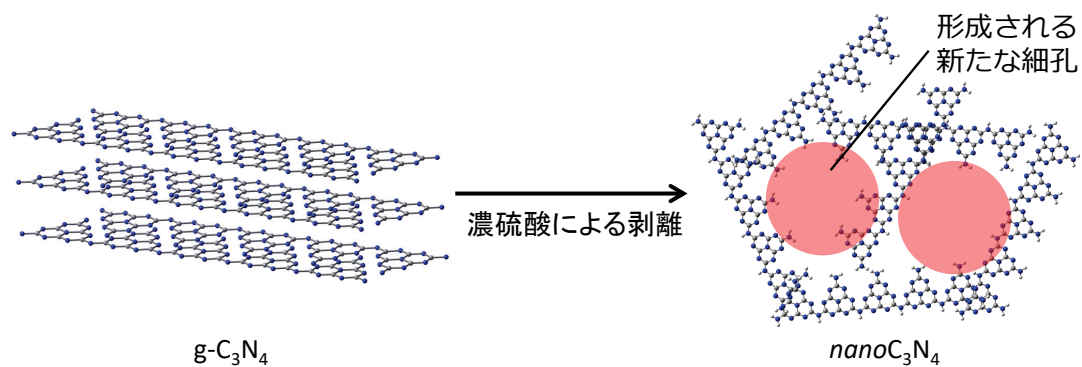


Fig. 4-10-1. 推定される nanoC_3N_4 の構造.

次章では nanoC_3N_4 の最も大きな特徴である水に溶出しない固体塩基として働くという特徴を活かした水を溶媒とした固体塩基触媒反応への適用について述べる.

実験項

粉末 X 線解析

測定は Bruker 社製 D8 ADVANCE で、ガラス製ホルダを用い、スリット幅は 0.6 mm で行った。

固体 NMR 法

測定は Bruker 社製 AV 400III WB で 4 mm のサンプルチューブを用い、MAS 回転数 8000 Hz で行った。

赤外分光法

測定には日本分光(株)製 FT/IR-6300 を用いた。試料はヌジョールに少量分散させた後、NaCl 板に挟み、窒素雰囲気下で測定を行った。

紫外・可視分光法

測定には日本分光(株)製 V-550 を用いた。試料は拡散反射測定用のホルダに入れて測定を行った。測定データは Kubelka-Munk 変換を行った。

走査型電子顕微鏡による観察

観測は(株)キーエンス製 VE-9800 を用いて行った。試料はアルミ製ステージ台にカーボンテープを用いて貼り付けた。

【論文誌に投稿予定であるため除外】

第 5 章 nanoC_3N_4 の水中固体塩基触媒反応への適用

5-1. はじめに

本章では nanoC_3N_4 の水中に溶出しない塩基特性を活かした水中での Knoevenagel 縮合, ニトロアルドール反応への適用について述べる.

第 4 章までで述べたように nanoC_3N_4 は水に塩基点が溶け出さない固体塩基として働くという特徴がある. 一般的に固体塩基として広く用いられているのは MgO , CaO などの金属酸化物, ハイドロタルサイトなどの複合金属水酸化物や, ゼオライト, アニオン交換樹脂などが知られている. しかし, 金属酸化物やゼオライトは水や二酸化炭素で塩基成分の溶出や失活が起こる³⁹. イオン交換樹脂は水中で用いられることが多いが, 加熱条件下で機能部位の脱離が起こるため, 固体塩基として働くアニオン交換樹脂は 60°C 以下で使用される. 本章では水中で使用可能な固体塩基としての nanoC_3N_4 の利用について検討した.

5-2. Knoevenagel 縮合への適用

【論文誌に投稿予定であるため除外】

5-3. 水中ニトロアルドール反応への適用

【論文誌に投稿予定であるため除外】

³⁹ 触媒学会 『触媒便覧』 講談社サイエンティフィック (2008).

5-4. まとめ

本章では nanoC_3N_4 の水中塩基触媒反応への適用について述べた。Knoevenagel 縮合では溶媒などの影響が敏感に現れる傾向があり，これを用いて水をはじめとするプロトン性の極性溶媒が nanoC_3N_4 の活性向上に良いということを示した。また，第 4 章の議論と合わせて nanoC_3N_4 上でプロトン性極性溶媒に誘起されて新たな塩基点が現れるメカニズムを示し，同様の特徴を持つヒドロタルサイトとの触媒活性，水層への塩基成分の溶け出しやすさについてニトロアルドール反応で議論した。

実験項

本章で用いた蒸留水は全て超音波照射下で窒素ガスバブリングを行い、十分に脱気したものを用いた。

本章で用いた有機試薬は、アセトアルデヒドは分別蒸留、それ以外の試薬は蒸留または減圧蒸留で使用直前に精製して使用した。

【論文誌に投稿予定であるため除外】

第6章 総括

現代社会において、通常では困難な反応を実現し、廃棄物の少ないエコな工業を支える触媒の重要性は改めて述べるまでもないが、昨今、その触媒の使われ方は新しいステージに入りつつある。それはマイクロフローリアクターが研究レベルから実用レベルに移りつつあるため、特に液相反応における固体触媒の使われ方は劇的に変化するものと思われる。即ち、バッチ条件での固体触媒反応はそのスケールが大きくなればなるほど触媒の攪拌などの問題が回っていたが、フローリアクターではカートリッジに組み込んだ固体触媒に溶液を通すだけで反応が実施できる。また、並列にフローリアクターを作成することでスケールを上げつつ、トラブルの起こった固体触媒をリアクター全体の流れを止めずに問題部分のカートリッジ交換のみで対処できる、といったことが実際に可能な時代になっている。近年では設備の老朽化やヒューマンエラーによる化学工場の事故が国内外を問わず多発しているが、小規模な反応ラインを並列につなぐフローリアクターでは反応管理が行いやすく、事故は起こりにくい。本博士論文で扱った nanoC_3N_4 は塩基成分が水へ溶け出さないという面白い特徴があり、フローリアクターで下流に塩基成分が流れ出すことなく利用できる、といった応用を志向している。本研究がこういった潮流の中で活ければ筆者としても幸いである。

本博士論文では大きく分けて、多孔体の開発、その構造の分析、その特性の利用の3つで構成される。

第2章では簡便な調製が困難であった層状窒化炭素 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の安価な試薬のみを用いた多孔質化の開発について述べた。層状窒化炭素に限らず、これまでに様々な多孔体合成が報告されているが、コストやスケールの面で実用可能なものはほんの一握りであり、この章での検討は層状窒化炭素の工業的な利用を目指した出口戦略を提示するものである。

第3章では開発した nanoC_3N_4 の3つの興味深い特徴について述べた。いずれの特徴も実用的な応用が期待できるものであるが、本博士論文では題目の通り、特に固体塩基性に注目した。

第4章では nanoC_3N_4 の構造解析について詳細に述べ、 nanoC_3N_4 の構造が第

3章で挙げた興味深い機能の由来であることを示した。 nanoC_3N_4 の構造解析は本研究で最も注力した部分である。これまでに様々な窒化炭素関連論文が報告されてきたが、何が機能の本質なのかに触れている論文は極めて少ない。基本となる層状窒化炭素の構造についてすら共通の認識を持っていないのが現状であり、本章での検討が窒化炭素の理解の助けになれば幸いである。

第5章では第3章で述べた nanoC_3N_4 の特徴の中から水に溶け出さない固体塩基性の部分に着目し、水を溶媒とする塩基触媒反応への応用について述べた。従来の固体塩基では水を溶媒とする反応で真に固体塩基触媒をとして利用することはできず、工業的には水にある程度溶けてしまうのを見込んだ上で酸化カルシウムなどが用いられている。こういった応用で nanoC_3N_4 が新たな選択肢となれば幸いである。

報文目録

1. “Template-Free Synthesis of Highly Porous Carbon Nitride, nanoC_3N_4 ”
Iwamoto, T.; Masui, Y.; Wang, J.-C.; Onaka, M. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 247.

学会発表

口頭発表

1. 第 110 回触媒討論会 (九州大学 伊都キャンパス)
「酸処理によるマイクロ多孔性カーボンナイトライドの合成とその特性」
岩本 智行, 増井 洋一, 尾中 篤 2012 年 9 月
2. 第 112 回触媒討論会 (秋田大学 手形キャンパス)
「多孔性窒化炭素 nanoC_3N_4 の固体塩基性評価」
岩本 智行, 増井 洋一, 尾中 篤 2013 年 9 月
3. 第 118 回触媒討論会 (岩手大学)
「多孔性窒化炭素 nanoC_3N_4 が示す塩基性質の分析」
岩本 智行, 李 昌林, 増井 洋一, 尾中 篤 2016 年 9 月
4. 第 119 回触媒討論会 (首都大学東京 南大沢キャンパス)
「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」
岩本 智行, 李 昌林, 増井 洋一, 尾中 篤 2017 年 3 月

ポスター発表

1. International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (Nara)
“Thermostability and Chemical Modification of Porous Graphitic Carbon Nitride”
Tomoyuki Iwamoto, Yoichi Masui, Makoto Onaka December, 2011
2. International Meeting on Novel Catalyst Design and Surface Science (Himeji)
“Thermostability and Chemical Modification of Porous Graphitic Carbon

Nitride”

Tomoyuki Iwamoto, Yoichi Masui, Makoto Onaka December, 2011

3. *2014 MRS Fall Meeting & Exhibit* (Boston)

“Facile Synthesis of Highly Porous Carbon Nitride for Solid Base Catalyst”

Tomoyuki Iwamoto, Yoichi Masui, Makoto Onaka December, 2014

4. ANNIC2016 (Barcelona)

“Preparation of a Highly Porous Carbon Nitride by a Facile post-Synthetic Method”

Tomoyuki Iwamoto, Yoichi Masui, Makoto Onaka November, 2016

特許

1. 特開 2014-177378 「多孔性カーボンナイトライドの製造方法」(発明者：岩本 智行，増井 洋一，尾中 篤)

共著論文

1. “Nickel-supported carbon nitride photocatalyst combined with organic dye for visible-light-driven hydrogen evolution from water”
Mori, K.; Itoh, T.; Kakudo, H.; Iwamoto, T.; Masui, Y.; Onaka, M.; Yamashita, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 24086.

謝辞

本論文は東京大学大学院 総合文化研究科 教授 尾中 篤 先生のもとで行った研究をまとめたものです。本研究を進めるにあたり、終始懇切丁寧な御指導、御鞭撻を賜りました東京大学 教授 尾中 篤 先生に心から感謝申し上げます。

学部時代より、有機合成化学に造詣の浅かった私に様々なご指導とご助言を賜りました東京大学大学院 総合文化研究科 助教 増井 洋一 先生に深く感謝申し上げます。

尾中研究室に在籍されていた皆様には日々の研究活動に際し惜しみないご協力、ご支援を頂き、心より感謝申し上げます。

nanoC_3N_4 の光触媒活性評価において多大なご協力、ご指導を頂きました大阪大学大学院 工学系研究科 准教授 森 浩亮 先生に厚く感謝申し上げます。

nanoC_3N_4 のICP-OES分析において多大なご協力を頂きました日産化学工業 小沢 征巳 氏に厚く感謝申し上げます。

X線光電子分光法に関してご指導、ご協力頂きました東京大学大学院 工学系研究科 助手 沖津 康平 先生に厚く感謝申し上げます。

走査型電子顕微鏡の使用に際して、直接ご指導、ご協力頂きました株式会社 キーエンス 田中 靖人 氏に厚く感謝申し上げます。

筆者の大学院進学に際して多大なご支援・ご協力を頂いた叔父 峰保 氏に篤く御礼申し上げます。

最後に、筆者の大学院進学に賛同し、様々な面で筆者を支えて下さいました、父 哲雄、母 重子、弟 英樹に深く感謝します。