

塗布法による新規窒化炭素担持デバイス構築と 二酸化炭素光還元による低炭素資源変換

山形大学 理学部理学科 金井塚勝彦

Construction of Novel Carbon Nitride-Fixed Devices via Coating Method and Conversion
from Carbon Dioxide to Fuels upon Light Irradiation

Katsuhiko Kanaizuka

Faculty of science, Yamagata University

本研究では新たな C_3N_4 系化合物を合成した。それらのバンドギャップを算出したところ、混合比を変化させることで自由にチューニングできることがわかった。これらの化合物を用いたデバイスを構築し、水溶液中で光電流測定を行ったところ、安定したカソード電流が観測され、このことから光誘起酸素還元に伴う光電流が示された。アクションスペクトルからは光電流の波長依存性は吸収スペクトルの吸収端とほぼ一致する結果となり、TAP が有効にドーパントとして機能した。今後、二酸化炭素共存下においてこれらの化合物が低資源変換を可能性にする可能性がある。

Novel C_3N_4 compounds were synthesized by the thermal reaction. The band gaps of the compounds were calculated and it was clarified that we can easily controlled the band gap by the mixing ratio of the molecules. The thin films of the compounds were also constructed on the transparent electrodes. Upon light irradiation, the stable cathodic photocurrents were obtained for various electrodes in an aqueous solution containing of O_2 molecules. This result indicates that CO_2 can be converted to fuel by using these C_3N_4 compounds.

1. はじめに

二酸化炭素をメタノールやエチレンなどの低炭素資源に変換する技術を確立できれば、次世代の新エネルギー供給システムの道が拓かれる。この「人工光合成システム」は、アカデミックのみならず産業界においても精力的に研究が展開されている。サステイナブル社会の実現には、枯渇資源利用からの脱却=再生可能エネルギー安定供給システムの創出が重要な課題である。再生可能エネルギーの創出はすでに様々な角度からプロジェクトが展開されており、太陽光発電(蓄電)、燃料電池、熱電、バイオエタノールなどが挙げられる。その中で無尽蔵に降り注ぐエネルギー利用の観点から、申請者は太陽光利用に着目した研究を遂行している。

注目すべき点は、本系では従来よりも低い光エネルギーで二酸化炭素を還元できることである。従来の GaN などの半導体では、電子を高いエネルギーに励起させる際、紫外線領域の大きなエネルギーを必要とする。一方で、申請者が提案する技術では従来よりも低いエネルギー、すなわち可視光利用による二酸化炭素還元を実現できる。そのため、本研

究では、新規窒化炭素(図1)担持デバイス構築ならびに可視光によるエネルギー変換の可能性について明らかにすることを目的とした。

このように現在注目されている二次元の π 共役系分子として近年注目を浴びている化合物としてグラファイト状窒化炭素($g\text{-C}_3\text{N}_4$)が挙げられる。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ は tri-s-triazine をユニットとした層状化合物であり、①安価に合成可能、②非常に合成が簡便、③触媒や光吸収体・半導体としての可能性を有する、④簡便にB(ホウ素)、P(リン)、遷移金属のドーピングが可能、⑤修飾可能な反応点が数

多く存在するなど興味深い材料である¹⁾。その中でも特に半導体特性と優れた熱的・化学的安定性を利用した光電変換材料や水の分解を目的とした光触媒への応用研究が非常に盛んに行われている。例としては白金との複合化による研究例が挙げられ、紫外から可視領域光において水の分解による水素の生成が認められている²⁾。光触媒の研究例は主に無機金属化合物系の分野で非常に多くの研究がなされており、非常に高効率・高性能な触媒が見出されているが、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ はそれらとは異なり①-⑤の特徴を利用して、非常に幅広いドーパント種や結合様式などを利用可能な点で無機金属系化合物より優れており、無機金属系化合物を超える物性を有する材料の探索が行われている。

しかし、光触媒や光電変換材料などの応用へ向けた改善点として①不溶性、②吸収端が紫外領域に存在、④低伝導度などが挙げられる¹⁾。本プロジェクトでは可視域に吸収を有する窒化炭素分子を合成し、光吸収による光電流発生を実現し、二酸化炭素を低資源に変換するための礎を築く。

2. 実験³⁾

2.1 窒化炭素化合物の合成

Dicyandiamide (= DCDA) に対し、0-100 mol% の比率で 2, 4, 6-Triaminopyrimidine (= TAP) を混合し、水 120 ml を加えずべて溶解させた。この前駆体水溶液をロータリーエバポレーターによって 50°C で乾固し、前駆体を得た。得られた前駆体の内、約 3 g をアルミナ製坩堝に入れ、電気炉内昇温速度 3°C / min で 600°C まで昇温し、3時間30分間、大気下で焼成した。得られた焼成物はアルミナ乳鉢で粉碎し、各種測定に供した。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ は層状の化合物であり、先行研究により、層間の回折パターンに対応する 27.5° のピーク及び tri-s-triazine 環の面内間隔周期に由来する 13.1° のピークが知られている^{1,2)}。XRD 測定結果より、層状構造に由来すると考えられる強度の高いピークが 26-27° 付近に見られた。層面内の tri-s-triazine 間隔に由来するピークについてもシフトしながら 10-13° 付近に見られたことから CNA は $g\text{-C}_3\text{N}_4$ に類似の層構造を有していると示唆された。

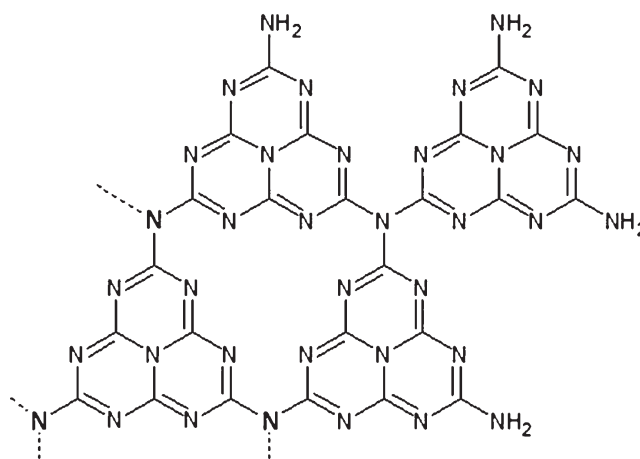


図1. 本研究で用いる窒化炭素系材料の構造. ドープにより N 原子数は変化するため N が C に一部置き換わっているものも使用.

2.2 窒化炭素担持デバイスの構築

各 TAP 比率 (0-100 mol% 20 mol% 刻み) の CNA 及び $g-C_3N_4$ について、それぞれアルミナ乳鉢にて粉碎し、シクロヘキサノールで混練したのち、ペーストの状態にて 50 mg を FTO 基板に塗布し、焼成を行った (図 2)。FTO 基板は前処理としてアセトンで超音波洗浄し、さらにメタノールで超音波洗浄を行ったものを用いた。

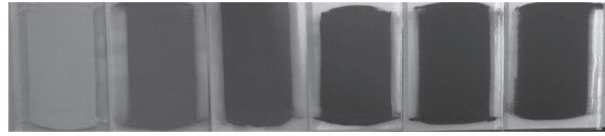


図 2. 作製した CNA / FTO 電極基板.

2.3 窒化炭素担持デバイスの光電気化学測定

焼成した各 CNA / FTO を 0.1 M KCl 中で光電流を測定した。使用した光電気化学セルを図 3 に示す。作用電極には CNA / FTO を、参照電極には銀 / 塩化銀を、対極には白金を用いた。アクションスペクトルは 50 nm 刻みで 400-600 nm で測定を行い、ON/OFF 測定は 400 nm 光を 2.7 mW の強さで照射した。

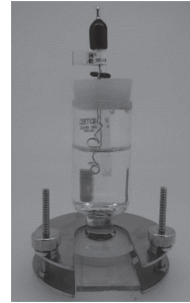


図 3. 光電流測定に用いた電気化学セル.

3. 結果と考察³⁾

3.1 バンドギャップ制御

バンドギャップと仕事関数より算出した伝導帯と価電子帯のエネルギー準位を求めた。CNA はバンドギャップを 2.6-1.0 eV の領域で TAP 仕込み比率で、任意に制御可能であると示された。

3.2 窒化炭素担持デバイスの光電流発生

図 4 に各 CNA / FTO 基板の 400 nm 光照射下における光電流応答を示す。図 4 より、各 CNA は 400 nm の光照射下で FTO 電極から電解質水溶液へのアノード方向の光電流が発生した。系中では酸素のみが電子アクセプターとして機能するため、この系における光電流発生メカニズムは

1. VB (価電子帯) から CB (伝導帯) への光吸収による電子遷移
2. 1 で空になった VB への FTO 電極からの電子移動
3. 1 で電子遷移した CB から、水溶液中に溶存する酸素分子への電子移動

であると示唆される。

4. 結論

光電流応答測定結果より、酸素存在下でカソード方向の電流が観測され、光誘起酸素還元に伴う光電流が示された。アクションスペクトルからは光電流の波長依存性は吸収スペクトルの吸収端とほぼ一致する結果となり、TAP が有効にドーパントとして機能した。また、光電流の安定性評価では熱安定性、化学安定性に優れる安定性を示した。特に

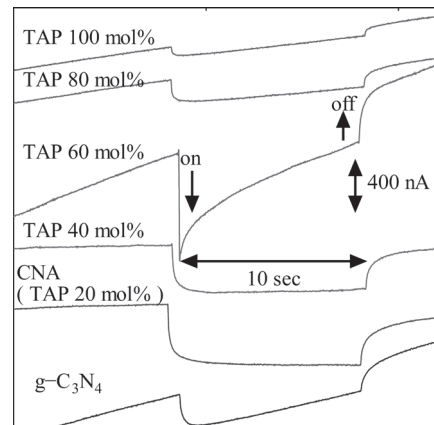


図 4. 各 CNA / FTO 基板の 0.1 M KCl aq 中での光電流測定結果. 照射光 400 nm, バイアス電位: -0.3 V vs. Ag/AgCl

CNA (TAP 60 mol%)は g-C₃N₄ よりも 50 nm 以上長波長での領域で光電変換能を有し、かつ高効率、高安定な光電変換を示した。

5. 展望

本研究では、新たな分子設計により可視域に吸収をもつ窒化炭素系分子の構築により、太陽エネルギーを有効利用したデバイス設計の可能性を見出した。最新の研究報告では、二酸化炭素を選択的にホウ素原子上にトラップさせる観点で、窒化炭素から窒化ホウ素に着目した系が注目を集め始めた。今後、ホウ素を取り込んだ分子設計も考慮することにより、選択的な二酸化炭素の低資源変換が期待できる⁴⁻⁷⁾。

6. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。また、本プロジェクトを進めるにあたり、山形大学大学院理工学研究科修士課程修了の岡村翔太氏のご協力に大変感謝いたします。また、ご協力・ご教授いただいた本学教員にも感謝いたします。

7. 参考文献

- 1) Y. Zhang, T. Mori, and J. Ye, *Sci. Adv. Mater.*, 2012, **4**, 282.
- 2) X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, and M. Antonietti, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 76.
- 3) 岡村翔太、修士論文(山形大学大学院理工学研究科)、2016年3月
- 4) C. Chen, J. Wang, D. Liu, C. Yang, Y. Liu, R. S. Ruoff, and W. Lei, *Nat. Commun.*, 2008, **9**, 1902.
- 5) Y. Wang, Z.-X. Low, S. Kim, H. Zhang, X. Chen, J. Hou, J. G. Seong, Y. M. Lee, G. P. Simon, C. H. J. Davies, and H. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **130**, 16288.
- 6) W. Lei, V. N. Mochalin, D. Liu, S. Qin, Y. Gogotsi, and Y. Chen, *Nat. Commun.*, 2015, **27**, 9849.
- 7) K. Uosaki, G. Elumalai, H. Noguchi, T. Masuda, A. Lyalin, A. Nakayama, and T. Taketsugu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6542.