実験番号：202405085（1 シフト）

BL5S1

遷移金属ドープ窒化炭素 CO2 還元光触媒の XAFS 分析

網野柚貴、山澤諒太、石井陽祐，川崎晋司
名古屋工業大学大学院　工学研究科

キーワード：グラファイト状窒化炭素，CO_2 還元反応

1. 背景と研究目的

温室効果ガス排出量は産業革命後に急増し、大気中に占める二酸化炭素（CO_2）量は 400 ppm を超えている。この大気中の CO_2 が地球温暖化をもたらし環境に深刻な影響を与えていると考えられており、その削減が求められている。そこで太陽光により CO_2 を還元し、経済的価値の高い燃料資源に変換する光触媒の開発が期待されている。グラファイト状窒化炭素（$g\text{-}C_3N_4$）は可視光照射下で高い水素生成能を持つことが報告され金属フリー光触媒として注目されている。この $g\text{-}C_3N_4$ を太陽光 CO_2 還元に利用するため、我々は Co や Fe といった金属単原子を $g\text{-}C_3N_4$ のネットワークに組み込むことにより $g\text{-}C_3N_4$ の電子構造制御を行い、太陽光 CO_2 還元性能の向上を試みた。また本研究では、この $g\text{-}C_3N_4$ 複合中の金属他原子の化学状態の分析を目的として Co-K、Fe-K 吸収端を対象とした XAFS 測定を行った。

2. 実験内容

硝酸コバルト(II)六水和物および硝酸鉄(Ⅲ)九水和物をそれぞれメラミン粉末と混合し、この混合物を蓋付きのアルミナ製るつぼに入れ、マッフル炉で 2 時間加熱処理することによって $Co/g\text{-}C_3N_4$ および $Fe/g\text{-}C_3N_4$ を得た。さらにこのとき、混合する金属水和物の量をメラミンに対して 1、5、25wt%の 3 通りに変え、加熱温度についても 450℃、520℃、650℃の 3 通りに変え、計 18 種類の複合体の合成を行った。これらの試料について BL5S1 にて透過法で Co-K,Fe-K 吸収端の XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

図 1 (a)に $Co/g\text{-}C_3N_4$、金属 Co、CoO、$Co(NH_3)Cl_3$ の XANES を示す。この結果より合成した $Co/g\text{-}C_3N_4$ 中に含まれる Co は 2 価に近い酸化状態で存在していることが示唆された。また図 1 (b)に $Fe/g\text{-}C_3N_4$、金属 Fe、FeO、$K_3Fe(CN)_6$ の XANES のを示す。この結果より合成した $Fe/g\text{-}C_3N_4$ 中に含まれる Fe は 2 価と 3 価の間の酸化状態で存在していることが示唆された。さらに $Co/g\text{-}C_3N_4$ および $Fe/g\text{-}C_3N_4$ の両者において、合成時の前駆体量や焼成温度を変更した場合も、XANES において大きな違いは見られなかった。以上をまとめると、本研究では $g\text{-}C_3N_4$ ネットワークに金属を原子的に組み込むことを目的としていたが、XANES の結果より金属は酸化物の状態として $g\text{-}C_3N_4$ に複合化されていることが示唆された。目的とする金属の原子的ドープを達成するため、使用する金属種前駆体の種類や合成条件について再度検討していく予定である。

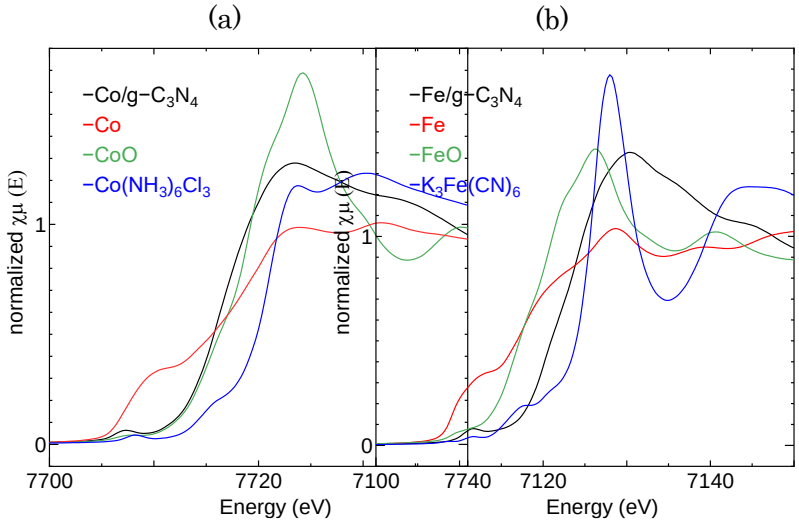

図 1　(a) $Co/g\text{-}C_3N_4$,金属 Co,CoO,$Co(NH_3)Cl_3$ の XANES
(b) $Fe/g\text{-}C_3N_4$,金属 Fe,FeO,$K_3Fe(CN)_6$ の XANES