新規層状窒化炭素化合物の合成と結晶構造解析



Synthesis and structural analysis of new layered carbon nitride material 岡山理大¹, 岡大地科研² O^(PC)寒川 匡哉¹, 亀友 健太¹, 財部 健一¹, 山崎 大輔² Okayama University of Science¹, ISEI^{2 o(PC)}Masaya Sougawa¹, Kenta Kametomo¹, Kenichi Takarabe¹, Daisuke Yamazaki²

E-mail: s05sm06@std.das.ous.ac.jp

1. はじめに

層状 graphitic-C₃N₄ (g-C₃N₄)は化学的耐食性に優れているな どの観点から、触媒などへの応用が期待されている[1]。M.J. Bojdys らはジシアンジアミドを出発物質に用いた化学合成に より g-C₃N₄を合成し、その結晶構造を明らかにした[2]。空間 群は P6₃cm (No. 185)、格子定数 a = b = 8.434 Å, c = 6.722 Å, V = 414.1 Å³ であると報告している。また層構造は、C 原子は 3 つの N 原子と結合し、N 原子は 2 つあるいは 3 つの C 原子と 結合した 3 つの六員環からなる heptazine(C₆N₇)構造から成る。 この層が AB 重なり周期を持ち g-C₃N₄を構成している。他に は、理論計算により triazine(C₃N₃)構造からなる g-C₃N₄の構造 モデルの提案もされている[3]。g-C₃N₄の構造が多様である可 能性がある。

われわれは大気圧窒素プラズマ法を用いて na (nano amorp hous)-g(graphitic)-C₃N₄H_xO_yを合成している[4]。na-g-C₃N₄H_xO_y は heptazine 構造を基本ユニットとする乱層構造であること が XPS, 固体 NMR 測定により分かっている[5]。

今回、na-g-C₃N₄H_xO_yを出発物質に用い、ピストンシリンダ 一MS-800を用いた高温高圧実験を行った。実験条件は圧力 1GPa、 温度 400 ℃、1 時間である。合成試料が新規層状窒 化炭素化合物であることが分かったので報告する。

2. 結果と考察

Fig. 1 に合成試料の大気圧下での XRD プロファイル (●) を示す。この XRD プロファイルは、単相であると仮定する と、空間群 P1、格子定数 a = 8.319, b= 8.264, c = 6.539 Å ($\alpha = \beta$ = 90°, γ = 122.3°)、V = 380.0 Å³で最も良く再現できる。ただ し、この空格子で計算した回折本数は実験による回折線より も多い。次に、heptazine ユニット 2 分子からなる基底をとる と、計算された XRD 回折位置は実験位置(●)のみに出現 することが分かった。M.J. Bojdys らの提案している g-C₃N₄ は単位格子中に 2 分子の heptazine ユニットを持ち、密度は 2.95 g/cm³ と見積もられる。今日の合成試料も、2 分子の heptazine ユニットを持つと仮定すると密度は 3.22 g/cm³ と見 積もることができる。また、合成試料の組成比は XPS 測定に よれば[C]: [N]: [O] = 8:1:3 である。組成比を考慮した Rietveld 解析による構造の精密化を実行中であり、結果は講 演会当日に報告する。M.J. Bojdys らは heptazine (C₆N₇)構造を 持つ g-C₃N₄を報告したが、本合成試料は C リッチな heptazine 単位を持つ新たな層状窒化炭素化合物である(空格子と組成 比が M.J. Bojdys らの報告と異なる)。このことは、層状窒化 炭素には M.J. Bojdys らが確定した g-C₃N₄の他に、多形の存 在が考えられることを示している。



Fig. 1 XRD profiles of the synthesized material at 1 atm. The red

circles indicate the XRD diffraction lines of new phase.

[1] F. Goettmann et al., Angew. Chem. **118**, 4579 (2006) ; Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 4467 (2006).

- [2] M. J. Bojdys et al., Chem. Eur. J. 14, 8177 (2008).
- [3] I. Alves et al., Solid State Comm. 109, 697 (1999).
- [4] H. Tabuchi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 46, No. 4A, 1596 (2007).
- [5] 河村幸代(他),第59回応用物理学関係連合講演会 (2012).