

窒化炭素ポリマー薄膜の電子状態

○赤池 幸紀¹

¹産業技術総合研究所ナノ材料研究部門

E-mail: kouki.akaike@aist.go.jp

アブストラクト 窒化炭素ポリマー(PCN)は可視光照射下で、水素発生用の光触媒、有機太陽電池、発光ダイオードの半導体層への応用が検討されている高分子である。しかし、PCNは通常粉体として得られるため、PCNの電子状態測定が困難であった。本研究では、導電性基板上に水平配向したPCN薄膜を形成し、X線光電子分光で化学組成を決めた上で、紫外光電子分光、逆光電子分光、理論計算でその電子構造を明らかにした。

<緒言>

窒化炭素ポリマー(PCN)は、ジシアンジアミドやメラミンなど、窒素と炭素が含まれる安価な前駆体を500℃前後で焼成して得られる、通常粉末の物質である(図1)。2009年に可視光照射下で水から水素を発生する光触媒機能が報告されて以来[1]、広く研究されている高分子である。その応用は光触媒に限らず、有機発光ダイオード[2]や有機太陽電池など[3]、エレクトロニクス材料への応用も研究されている。半導体材料としての有用性を知る上でその化学組成や電子状態は重要である。しかし、粉末状のPCNの最高被占軌道(HOMO)や最低空軌道(LUMO)を光電子分光法で直接評価することは容易でない。また、PCNの化学組成をX線光電子分光(XPS)で評価することが多いが、文献によって解析結果が異なり、ジグザグ状高分子、メロンが形成されているのか、二次元共有結合ネットワークを有するg-C₃N₄が形成されているのか、明確に示すデータがあるとは言い難い。

本研究では、蒸着重合法によってPCNの配向膜を導電性基板上に成膜し、XPSでその化学組成を明らかにした。モノマーであるメレムの蒸着膜のXPSスペクトルと比較することで、生成されたポリマーはメロンであることを明らかにした。また、紫外光電子分光(UPS)と逆光電子分光(IPES)でエネルギーギャップ近傍の電子状態を測定し、水素発生が可能なエネルギー構造であることを確かめた。また、バンド計算を併用して電子構造の詳細と、 π スタック方向ならびにポリマー鎖に沿った方向のバンド構造を精査した[4]。



図1 メラミンを前駆体に用いた場合の窒化炭素ポリマーの生成過程。青丸は窒素、灰色丸は炭素、白丸は水素を示す。右端のg-C₃N₄の形成は、未だ確認されていない。

<実験>

1 gのメラミンを試験管に測りとり、大気中で劈開した高配向熱分解グラファイト(HOPG)や市販のAl板などの導電性基板を同試験管内においた。試験管の口にはアルミ箔を被せ、ピンホールを開けた。試験管ごと管状炉に設置し、窒素雰囲気

下、加熱速度10℃/minで450℃に昇温し、加熱した。焼成後は炉を放冷した。取り出したPCN薄膜を超高真空槽内に導入し、XPS、UPS、IPES測定を行った。

メレムの合成は、PCNの合成と同様に行なったが、焼成温度は310℃に設定した。得られたメレムをアルミナるつぼに入れ、高真空下で脱ガスを行なった。元素分析の結果、化学量論比とほぼ同じC/H/N比が得られた。精製したメレムを超高真空中で蒸着し、厚さ3 nmの薄膜を得た。その蒸着膜を大気に曝露せず、光電子分光で評価した。

<結果・考察>

HOPG基板上に成膜したPCN薄膜の面外X線回折(XRD)を測定したところ、 $2\theta=27.6^\circ$ 付近に回折ピークが観測された[4]。これは、メロンの π - π スタックに対応するため、分子面は基板表面に対して水平に配向したことを示唆する[4]。この配向膜のXPSスペクトルを、メレム蒸着膜のスペクトルと共に図2に示した。PCNのC 1sスペクトル[図2(a)下]の形状は、メレムのスペクトルとほとんど同じである。そのため、このピークはC=Nの炭素と同定できる。なお、PCNには汚染炭素由来のピークが285 eV付近に観測されている。一方、PCNのN 1sスペクトルをフォークト関数でピーク分離すると、4つのピークで形成されることが分かった[図2(b)]。メレムのスペクトルと比較することで、高束縛エネルギー側から、ヘプタジン骨格の中心部にあるN-(C)₃窒素、モノマー間のNH-(C)₂窒素、アミノ基の窒素、C=N窒素に同定できた。これらの同定は、分子軌道計算でN 1s準位付近を調べた結果とも対応した。PCN薄膜の解析により、メロンが形成されたことが分かった。PCNの光触媒活性を調べた既報文献でもN 1sスペクトルの解析からヘプタジン骨格の形成を推定されている。その解析方法が文献によってまちまちであるにも関わらず、多くの研究ではメロンではなく、g-C₃N₄が得られたと結論づけられている。

本研究では、PCN 単位ユニットであるメレムを参照に明確なピークの帰属を行い、メロンの生成を裏付けることができた。これは、XRD の測定結果とも対応する。

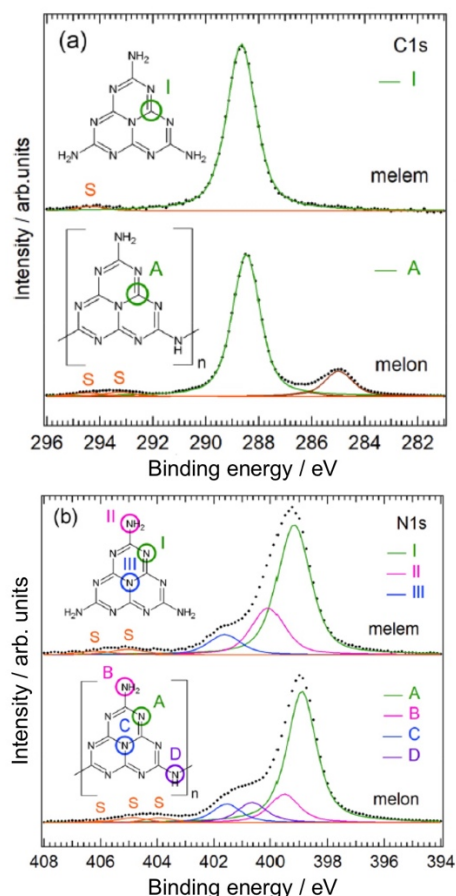


図2 PCNとメレムのXPS測定結果。(a) C 1s領域、(b) N 1s領域のスペクトル。

得られたメロン薄膜の電子状態を調べるため、UPS/IPES 測定を行なった。その結果を図3(a)に示す。理論計算から得られた部分状態密度の解析により、メレムとメロンの価電子準位は、C=N の窒素の 2p 軌道から構成され、伝導準位は C=N の窒素と炭素両方の 2p 軌道から構成されることが分かった。また、バンド構造計算によると、メロンの π スタック方向では HOMO と LUMO がバンド分散を示すが、高分子鎖に沿った方向では LUMO のみが分散を示すことが分かった[4]。これらのバンド構造が電荷輸送特性に与える影響については、現在調査中である。

図 2(b)に UPS/IPES 測定より得られたメレム並びにメロンのエネルギーダイアグラムを示した。水素の還元電位並びに水の酸化電位を、メロンの LUMO/HOMO が挟み込むような構造になっており、確かに水の光分解が可能である

ことが実証された。

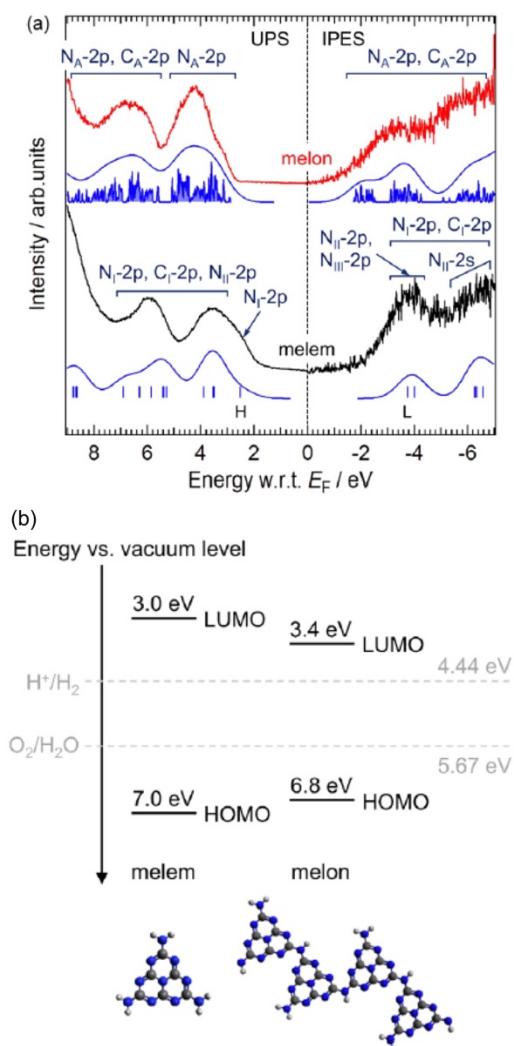


図3 (a)メロンおよびメレム薄膜のUPS/IPES 測定の結果。実測のスペクトルの下に分子軌道計算から得られた理論スペクトルも載せた。(b)UPS/IPES測定から得られたエネルギーダイアグラム。

文 献

- [1] X.Y.Wang *et al.*, Nat. Mater., **8**, 76 (2009).
- [2] L. He *et al.*, Mater. Today, **22**, 76 (2018).
- [3] J. Xu *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **136**, 13486 (2014).
- [4] K. Akaike *et al.*, Chem. Mater., **30**, 2341 (2018).
- [5] H. Arazoe *et al.*, Nat. Mater., **15**, 1084 (2016).