

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/098251

発行日 平成29年1月12日 (2017.1.12)

(43) 国際公開日 平成26年6月26日 (2014.6.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1B 21/082 (2006.01)</b>	CO1B 21/082 K	4G169
<b>BO1J 27/24 (2006.01)</b>	BO1J 27/24 M	4K030
<b>BO1J 35/02 (2006.01)</b>	BO1J 35/02 J	
<b>BO1J 37/02 (2006.01)</b>	BO1J 37/02 3O1P	
<b>BO1J 37/08 (2006.01)</b>	BO1J 37/08	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2014-553237 (P2014-553237)	(71) 出願人	503359821 国立研究開発法人理化学研究所 埼玉県和光市広沢2番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2013/084543	(74) 代理人	110000338 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK
(22) 国際出願日	平成25年12月24日 (2013.12.24)	(72) 発明者	官島 大吾 埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発法人理化学研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2012-280283 (P2012-280283)	(72) 発明者	荒添 弘樹 埼玉県和光市広沢2番1号 国立研究開発法人理化学研究所内
(32) 優先日	平成24年12月21日 (2012.12.21)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> フィルムの製造方法およびその利用

## (57) 【要約】

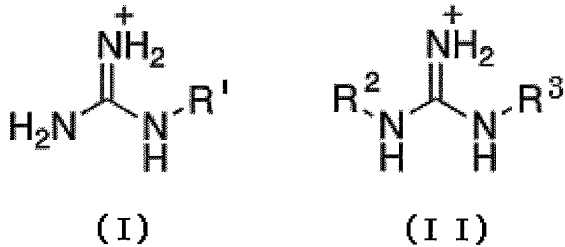
簡便かつ容易な取り扱いが可能な g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> を提供するために、X<sup>+</sup><sub>m</sub> Y<sup>m-</sup> で表される化合物 ( X<sup>+</sup> は、グアニジウムイオン等であり、 Y<sup>m-</sup> は陰イオンである ) を原料として加熱し、当該化合物またはその反応物を気化させて、表面が負電荷を帯びているまたは表面に 電子を有している加熱した基材の表面に付着させ、当該基材上で重合させて g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> を生成させて、 g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> のフィルムを製造する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

$X^+{}_m Y^{m-}$  で表される化合物 ( $X^+$  は、グアニジウムイオン、メラミニウムイオン、メラミウムイオン、メレミウムイオン、下記式 (I) で示されるグアニジン誘導体イオン、または下記式 (II) で示されるグアニジン誘導体イオンであり、 $Y^{m-}$  は陰イオンであり、 $m$  は  $Y$  の価数である) を原料として加熱し、当該化合物またはその反応物を気化させて、表面が負電荷を帯びているまたは表面に電子を有している加熱した基材の表面に付着させ、当該基材上で当該化合物またはその反応物を重合させてグラファイト状窒化炭素を生成させる、グラファイト状窒化炭素のフィルムの製造方法。

## 【化 1】



(式 (I) および (II) 中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、互いに独立して、アミノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、 $-(C_2H_4O)_n-R^4$  ( $n = 1 \sim 10$ 、 $R^4$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基)、ハロゲン、または一級アミド基を表す。)

## 【請求項 2】

上記  $Y^{m-}$  は、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、または  $R^5COO^-$  ( $R^5$  は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アルケニル基、ハロゲン化アルキル基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、または置換されていてもよいフェニル基) である、請求項 1 に記載の製造方法。

## 【請求項 3】

上記  $Y^{m-}$  は、 $CO_3^{2-}$  または  $CH_3COO^-$  である、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

## 【請求項 4】

上記  $X^+$  は、グアニジウムイオン、メラミニウムイオン、メラミウムイオンまたはメレミウムイオンである、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の製造方法。

## 【請求項 5】

上記  $X^+$  は、グアニジウムイオンである、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の製造方法。

## 【請求項 6】

上記基材は、ガラス、石英ガラス、酸化インジウムスズ (ITO) ガラス、フッ素ドーパ酸化スズ (FTO) ガラス、シリコン、グラファイト、またはグラッシーカーボンの基板である、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の製造方法。

## 【請求項 7】

上記化合物および基材を 300 ~ 700 で加熱する、請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の製造方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の製造方法によって製造された、グラファイト状窒化炭素のフィルム。

## 【請求項 9】

請求項 8 に記載のグラファイト状窒化炭素のフィルムが表面に固定化されている、基材。

## 【請求項 10】

請求項 8 に記載のグラファイト状窒化炭素のフィルムが表面に固定化されている、導電性基板。

10

20

30

40

50

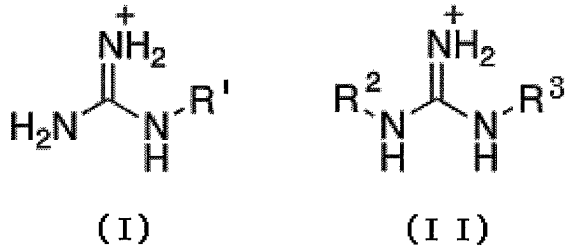
## 【請求項 1 1】

請求項 8 に記載のグラファイト状窒化炭素のフィルムを水に浸漬し、光を照射することによって水素を製造する方法。

## 【請求項 1 2】

$X^+ \text{ }_2\text{CO}_3^{2-}$  または  $X^+ \text{CH}_3\text{COO}^-$  で表される化合物 ( $X^+$  は、グアニジウムイオン、メラミニウムイオン、メラミウムイオン、メレミウムイオン、下記式 (I) で示されるグアニジン誘導体イオン、または下記式 (II) で示されるグアニジン誘導体イオンである) を原料として加熱し、重合させてグラファイト状窒化炭素を生成させる、グラファイト状窒化炭素の製造方法。

## 【化 2】



10

(式 (I) および (II) 中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、互いに独立して、アミノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、 $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-R^4$  ( $n = 1 \sim 10$ 、 $R^4$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基)、ハロゲン、または一級アミド基を表す。)

20

## 【請求項 1 3】

上記  $X^+$  は、グアニジウムイオンである、請求項 1 2 に記載の製造方法。

## 【請求項 1 4】

単層または多層のシート構造を有する、グラファイト状窒化炭素のフィルム。

## 【請求項 1 5】

上記シート構造は、メレム構造単位が二次元方向に架橋されたシート構造である、請求項 1 4 に記載のグラファイト状窒化炭素のフィルム。

## 【請求項 1 6】

メレム構造単位が二次元方向に架橋されたシート構造を有するグラファイト状窒化炭素のフィルムであって、面外 X 線回折においてシート間距離に由来するピークのみが得られる、グラファイト状窒化炭素のフィルム。

30

## 【請求項 1 7】

上記シート間距離は、3.17 から 3.26 の範囲である、請求項 1 6 に記載のグラファイト状窒化炭素のフィルム。

## 【請求項 1 8】

0.2V の定電圧を印加しながら 420nm 以上の可視光を照射した場合の光電流が  $0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以上である、グラファイト状窒化炭素のフィルム。

## 【請求項 1 9】

透明性を有する、グラファイト状窒化炭素のフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、グラファイト状窒化炭素 ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) のフィルムを製造する方法、ならびに、当該方法によって製造された  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  のフィルムおよび当該  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  のフィルムの利用に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

炭素および窒素等のユビキタス元素からなる有機光触媒は、環境および資源に配慮した材料として注目されている。グラファイト状窒化炭素 (Graphitic carbon nitride,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) は、水の光分解によって水素を発生させるポリマーであり (非特許文献 1)、

50

耐光性に優れる不均一系有機光触媒である。化石燃料を原料として用いる水素生産プロセスでは製造過程で二酸化炭素が発生するが、 $g - C_3 N_4$ による水の光分解を用いれば二酸化炭素が発生しないため、環境に配慮したクリーンエネルギーの提供が可能となる。

【0003】

$g - C_3 N_4$ は、例えば、モノマーとして、シアナミド（非特許文献2）、メラミン（非特許文献3）、尿素（非特許文献4）、チオ尿素（非特許文献6）、またはジシアンジアミド（非特許文献5）等を用い、逐次重合することによって、水に不溶な粉末状ポリマーとして製造することができる。また、非特許文献7には、ジシアンジアミドの溶液をスピンコートし、加熱して、シート状の $g - C_3 N_4$ を得たことが記載されている。

【先行技術文献】

10

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. *Nature Mater.* 2009, 5, 76-80.

【非特許文献2】Maeda, K.; Wang, X.; Nishihara, Y.; Lu, D.; Antonietti, M.; Domen, K. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 4940-4947.

【非特許文献3】Yan, H. *Chem. Commun.* 2012, 48, 3430-3432.

【非特許文献4】Liu, J.; Zhang, T.; Wang, Z.; Dawson, G.; Chen, W. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 14398-14401.

【非特許文献5】Bojdys, M. J.; Muller, J. -O.; Antonietti, M.; Thomas, A. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 8177-8182.

20

【非特許文献6】Zhang, G.; Zhang, J.; Zhang, M.; Wang, X. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 8083-8091.

【非特許文献7】Yang, F.; Lublow, M.; Orthmann, S.; Merschjann, C.; Tyborski, T.; Rusu, M.; Kubala, S.; Thomas, A.; Arrigo, R.; Havecker, M.; Schedel-Niedrig, T. *Chem. Sus. Chem.* 2012, 5, 1227-1232.

【非特許文献8】Braml, N. E.; Sattler, A.; Schnick, W. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 1811-1819.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

不均一系光触媒の利点は、粉末状触媒を水に分散し、光を照射するだけで簡単に水素を製造できる点にある。しかし、粉末状触媒は、使用後に水から分離および回収する必要がある。そのため、実用化の観点から、簡便かつ容易な取り扱いが可能な $g - C_3 N_4$ が望まれる。なお、非特許文献7に記載された $g - C_3 N_4$ の作製方法では、実用的に十分な品質のシートを得ることが困難である。

【0006】

本願発明は上記の課題を解決するためになされたものであって、簡便かつ容易な取り扱いが可能な $g - C_3 N_4$ を提供することを目的の一つとする。

【課題を解決するための手段】

40

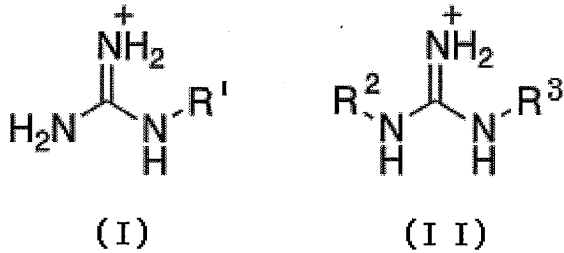
【0007】

本発明に係るグラファイト状窒化炭素のフィルム（ $g - C_3 N_4$ フィルム）の製造方法は、 $X^+_m Y^{m-}$ で表される化合物（ $X^+$ は、グアニジウムイオン、メラミニウムイオン、メラミウムイオン、メレミウムイオン、下記式（I）で示されるグアニジン誘導体イオン、または下記式（II）で示されるグアニジン誘導体イオンであり、 $Y^{m-}$ は陰イオンであり、 $m$ は $Y$ の価数である）を原料として加熱し、当該化合物またはその反応物を気化させて、表面が負電荷を帯びているまたは表面に電子を有している加熱した基材の表面に付着させ、当該基材上で当該化合物またはその反応物を重合させてグラファイト状窒化炭素を生成させるものである。

【0008】

50

【化 1】



【0009】

10

(式 (I) および (II) 中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、互いに独立して、アミノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、 $-(C_2H_4O)_n-R^4$  ( $n=1 \sim 10$ 、 $R^4$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基)、ハロゲン、または一級アミド基を表す。)

本発明はまた、 $X^{+}_2CO_3^{2-}$  で表される化合物 ( $X^+$  は、グアニジウムイオン、メラミニウムイオン、メラミウムイオン、メレミウムイオン、上記式 (I) で示されるグアニジン誘導体イオン、または上記式 (II) で示されるグアニジン誘導体イオンである) を原料として加熱し、重合させてグラファイト状窒化炭素を生成させる、 $g-C_3N_4$  の製造方法を提供する。

【0010】

20

本発明はまた、単層または多層のシート構造を有する  $g-C_3N_4$  フィルムを提供する。

【0011】

本発明はまた、メレム構造単位が二次元方向に架橋されたシート構造を有する  $g-C_3N_4$  フィルムであって、面外 X 線回折においてシート間距離に由来するピークのみが得られる  $g-C_3N_4$  フィルムを提供する。

【0012】

本発明はまた、0.2V の定電圧を印加しながら 420nm 以上の可視光を照射した場合の光電流が  $0.8 \mu A/cm^2$  以上である  $g-C_3N_4$  フィルムを提供する。

【0013】

本発明はまた、透明性を有する  $g-C_3N_4$  フィルムを提供する。

30

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、 $g-C_3N_4$  をフィルム状に形成することができる。また、基板等の基材へ成膜および固定化することができる。そのため、 $g-C_3N_4$  を触媒として用いる際に水に分散する必要がなく、使用後の回収が簡便かつ容易となる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1】実施例 1 において用いた装置の概略を示す図である。

【図 2】試験例 1 における X 線回折測定の結果を示す図である。

【図 3】試験例 2 における IR スペクトル測定の結果を示す図である。

40

【図 4】試験例 3 における X 線光電子分光スペクトル測定の結果を示す図である。

【図 5】試験例 4 における面外 X 線回折測定の結果を示す図である。

【図 6】試験例 5 における走査型電子顕微鏡観察によって得られた観察像を示す図である。

【図 7】試験例 6 における光励起時間分解マイクロ波伝導度測定の結果を示す図である。

【図 8】試験例 7 における拡散反射スペクトル測定の結果を示す図である。

【図 9】試験例 8 におけるエネルギーレベルの評価を示す図である。

【図 10】試験例 9 において用いた光電極セルの概略を示す図である。

【図 11】試験例 9 における光応答性の結果を示す図である。

【図 12】実施例 4 において用いた装置の概略を示す図である。

50

【図 1 3】試験例 1 1 における IR スペクトル測定の結果を示す図である。

【図 1 4】試験例 1 2 における X 線光電子分光スペクトル測定の結果を示す図である。

【図 1 5】試験例 1 3 における X 線光電子分光スペクトル測定の結果を示す図である。

【図 1 6】試験例 1 3 における IR スペクトル測定の結果を示す図である。

【図 1 7】試験例 1 4 における光応答性の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

〔g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> フィルムの製造方法〕

本発明に係る g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (graphitic carbon nitride) フィルムの製造方法は、X<sup>+</sup><sub>m</sub>Y<sup>m-</sup> で表される化合物 (X<sup>+</sup> は、グアニジウムイオン、メラミニウムイオン、メラミウムイオン、メレミウムイオン、下記式 (I) で示されるグアニジン誘導体イオン、または下記式 (I I) で示されるグアニジン誘導体イオンであり、Y<sup>m-</sup> は陰イオンであり、m は Y の価数である) を原料として加熱し、当該化合物またはその反応物を気化させて、表面が負電荷を帯びているまたは表面に電子を有している加熱した基材の表面に付着させ、当該基材上で当該化合物またはその反応物を重合させてグラファイト状窒化炭素を生成させるものである。

10

【0017】

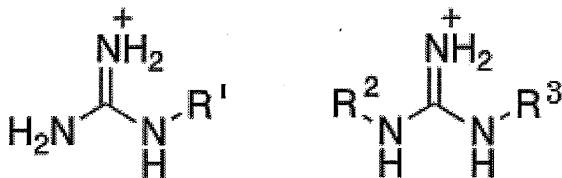
(原料)

原料として用いられる化合物は、X<sup>+</sup><sub>m</sub>Y<sup>m-</sup> で表される化合物 (「化合物 X<sup>+</sup><sub>m</sub>Y<sup>m-</sup>」と称する) である。X<sup>+</sup><sub>m</sub>Y<sup>m-</sup> における X<sup>+</sup> は、グアニジウムイオン、メラミニウムイオン、メラミウムイオン、メレミウムイオン、下記式 (I) で示されるグアニジン誘導体イオン、または下記式 (I I) で示されるグアニジン誘導体イオンである。

20

【0018】

【化 2】



(I)

(I I)

30

【0019】

上記式 (I) における R<sup>1</sup> は、アミノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5、より好ましくは 1 ~ 3 のアルキル基、- (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> - R<sup>4</sup>、ハロゲン、または一級アミド基である。- (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> - R<sup>4</sup> における n は 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5、より好ましくは 1 ~ 3 であり、R<sup>4</sup> は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。また、- (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> の部分は、エチレンオキシド基であり、C 原子がグアニジンの N 原子に結合するものが意図される。炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、およびイソブチル基等が挙げられる。ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素が挙げられる。R<sup>1</sup> として好ましくは、アミノ基およびニトロ基である。

40

【0020】

上記式 (I I) における R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、互いに独立して、アミノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5、より好ましくは 1 ~ 3 のアルキル基、- (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> - R<sup>4</sup>、ハロゲン、または一級アミド基である。- (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> - R<sup>4</sup> およびハロゲンについての説明は、上記式 (I) における説明とそれぞれ同じである。R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> として好ましくは、互いに独立して、アミノ基およびニトロ基である。

【0021】

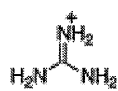
グアニジウムイオン、メラミニウムイオン、メラミウムイオンおよびメレミウムイオン

50

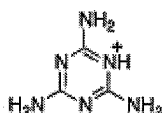
の構造は、それぞれ以下に示すとおりである。

【0022】

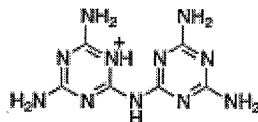
【化3】



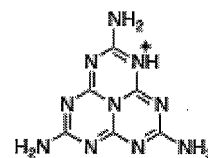
グアニジウムイオン



メラミニウムイオン



メラミウムイオン



メレミウムイオン

【0023】

10

$X^+_m$  は、グアニジウムイオン、メラミニウムイオン、メラミウムイオンまたはメレミウムイオンであることが好ましく、グアニジウムイオンであることがより好ましい。

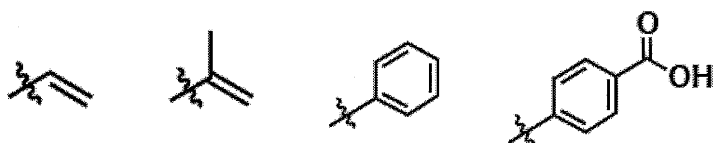
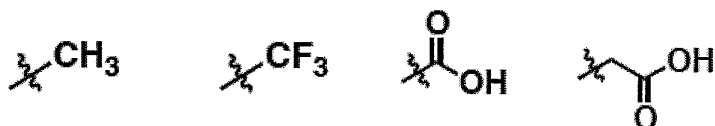
【0024】

$X^+_m Y^{m-}$  における  $Y^{m-}$  は陰イオンであり、 $m$  は  $Y$  の価数である。陰イオンとしては、例えば、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $SCN^-$ 、 $SO_3NH_3^-$ 、 $CrO_4^{2-}$ 、*p*-toluenesulfonate、 $ReO_4^-$ 、および  $R^5COO^-$  等が挙げられる。 $R^5COO^-$  における  $R^5$  は特に限定されないが、低分子量の基であることが好ましく、例えば、炭素数 1 ~ 10、好ましくは炭素数 1 ~ 5、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン化アルキル基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基 ( $-(CH_2)_nCOOH$ )、および置換基を有してもよいフェニル基等が挙げられる。フェニル基が有する置換基としては、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、およびカルボキシ基等が挙げられる。 $R^5$  としては、具体的には、以下のものが挙げられる。

20

【0025】

【化4】



30

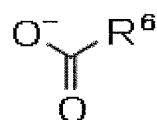
【0026】

$Y^{m-}$  は、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、または  $R^5COO^-$  であることが好ましく、 $CO_3^{2-}$  または  $R^5COO^-$  であること、すなわち下記式 (III) で示される陰イオン (下記式 (III) において、 $R^6$  は、 $O^-$  または  $R^5$  である) であることがより好ましい。 $Y^{m-}$  は、 $CO_3^{2-}$  または  $CH_3COO^-$  であることがさらに好ましく、 $CO_3^{2-}$  であることが特に好ましい。

40

【0027】

【化5】



(III)

【0028】

$Y^{m-}$  が  $CO_3^{2-}$  である場合、化合物  $X^+_m Y^{m-}$  には融点が存在しないため、化合物  $X^+_m Y^{m-}$  またはその反応物が気化する前に  $CO_3^{2-}$  が系から抜け出しにくいと考

50

えられる。そのため、 $Y^{m-}$ が $CO_3^{2-}$ である場合、 $Y^{m-}$ が他の場合と比較して、気化する化合物 $X^+_m Y^{m-}$ またはその反応物の量が多くなり、より効率的にフィルムを製造することができると考えられる。

【0029】

$X^+_m Y^{m-}$ で表される化合物としては、入手の容易さの観点から、グアニジンの酸塩が好ましい場合があり、 $g-C_3N_4$ フィルムの製造効率の観点から、グアニジン炭酸塩、グアニジン硫酸塩、グアニジン塩酸塩、およびグアニジン酢酸塩がより好ましく、グアニジン炭酸塩およびグアニジン酢酸塩がさらに好ましく、グアニジン炭酸塩が特に好ましい。

【0030】

$X^+_m Y^{m-}$ で表される化合物は、市販されているものでもよいし、公知の方法で合成してもよい。また、複数種の化合物を混合してもよいし、 $g-C_3N_4$ を形成し得る他の化合物と混合してもよい。

【0031】

(基材)

本発明の製造方法において用いられる基材は、表面が負電荷を帯びているまたは表面に電子を有している基材である。

【0032】

基材が帯びている負電荷は、基材が元々有しているものであってもよいし、人工的に付与したものであってもよい。表面が負電荷を帯びている基材としては、例えば、ガラス、石英ガラス、酸化インジウムスズ(ITO)ガラス、フッ素ドーパ酸化スズ(FTO)ガラス、シリコン、金属材料、および無機半導体等が挙げられる。

【0033】

表面に電子を有している基材としては、例えば、グラファイト、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラッシーカーボン、およびその他の炭素材料(例えば、炭素繊維およびロッド)等が挙げられる。グラファイトとしては、例えば、HOPG(高配向熱分解黒鉛)が挙げられる。

【0034】

また、 $g-C_3N_4$ の重合反応において加熱するため、基材は耐熱性であることが好ましい。耐熱性の程度は、加熱する温度および時間等に応じて決定すればよい。基材は、例えば、700の熱に耐えられるものであることが好ましく、さらに1000の熱に耐えられるものであることがより好ましい。なお、所望の耐熱性を有する基材は、当業者に容易に選択される。

【0035】

基材の大きさおよび形状は、特に限定されない。基材は、負電荷を帯びているまたは電子を有している表面が平面であることが好ましい場合がある。さらに、基材は、基板であることがより好ましい場合がある。

【0036】

(製造方法の詳細)

上述の原料となる化合物を加熱して、当該化合物またはその反応物を気化させる。「その反応物」とは、原料の化合物が、加熱によって互いに反応し、別の構造の化合物に変化したものを指す。例えば原料としてグアニジン炭酸塩を用いた場合、加熱することにより、下記のスキームに従って変化することが予想される(後述の参考例を参照)。

【0037】

10

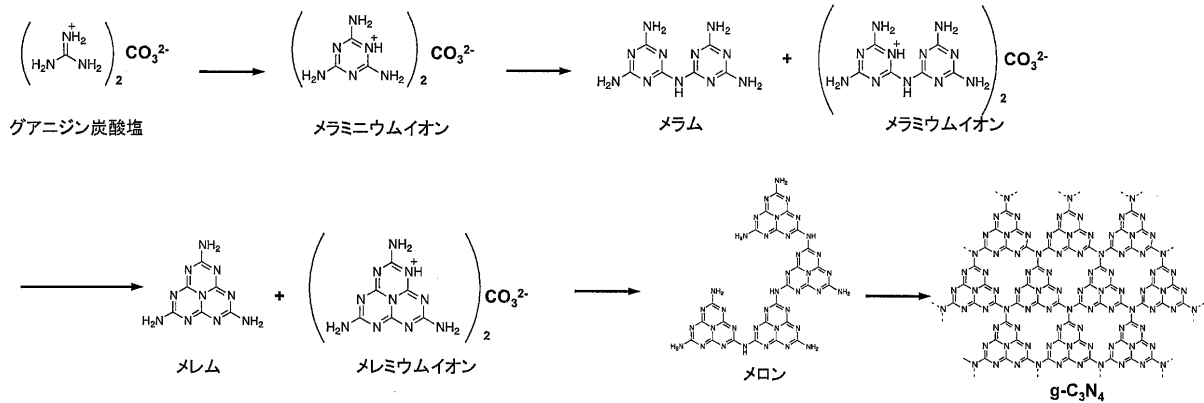
20

30

40



## 【化6】



10

## 【0038】

また、上記のスキームにおいて、メレミウムイオンに変化すると気化（昇華）することが予想される（後述の参考例を参照）。したがって、 $X^+$  がグアニジウムイオン、メラミニウムイオン、メラミウムイオン、式（I）で示されるグアニジン誘導体イオン、または式（II）で示されるグアニジン誘導体イオンである場合、気化して基材に付着するのは、加熱によって生じたメレミウムイオン（塩の形態）であると考えられる。

## 【0039】

なお、「気化」とは、液体が気体になること、および固体が直接気体になること（昇華）の両方を包含している。

20

## 【0040】

用いる原料の量は、製造したいフィルムの膜厚および面積に応じて適宜決定すればよい。加熱する温度は、用いる原料の種類に応じて適宜決定すればよいが、例えば、300～700 であり、380～550 であることが好ましい。加熱時間は、製造したい  $g-C_3N_4$  フィルムの膜厚に応じて適宜設定し得るが、例えば、1分～4時間とすることができる。

## 【0041】

上述の気化した原料またはその反応物（「気化物質」と称する）を、表面が負電荷を帯びているまたは表面に電子を有している基材の表面に付着させる。気化物質は上述のように正電荷を有しているため、表面が負電荷を帯びている基材と電荷相互作用する。そのため、気化物質は表面が負電荷を帯びている基材の表面に付着する。また、気化物質は電子を有しているため、表面に電子を有している基材と相互作用する。そのため、気化物質は表面に電子を有している基材の表面に付着する。

30

## 【0042】

このとき、基材は加熱されている。これにより、気化物質が基材の表面に付着すると、基材上で気化物質が次々に重合し、 $g-C_3N_4$  が生成する。 $g-C_3N_4$  を構成するのは、 $X^+_m Y^{m-}$  の  $X^+$  に由来する部分である。陰イオン（ $Y^{m-}$ ）は、基材上における  $g-C_3N_4$  への重合反応と同時に、気化物質のプロトン（ $H^+$ ）と反応して脱離すると考えられる（後述の参考例を参照）。例えば、 $Y^{m-}$  が  $CO_3^{2-}$  の場合、プロトンと  $CO_3^{2-}$  とが反応して、 $CO_2$  および  $H_2O$  となって脱離する。さらに、基材上に  $g-C_3N_4$  の層が形成されると、その後気化した気化物質は、既に形成されている  $g-C_3N_4$  の電子との相互作用によって、 $g-C_3N_4$  の表面に付着（吸着）する。そして、 $g-C_3N_4$  上でさらなる  $g-C_3N_4$  への重合反応が進行する。このようにして、基材上で  $g-C_3N_4$  のフィルムを製造することができる。

40

## 【0043】

基材を加熱する温度は、用いる原料の種類に応じて適宜決定すればよいが、例えば、300～700 であり、380～550 であることが好ましい。加熱時間は、製造したい  $g-C_3N_4$  フィルムの膜厚に応じて適宜設定し得るが、例えば、1分～4時間とすることができる。

50

## 【0044】

原料と基材とは、それぞれ別個に加熱してもよいし、一緒に加熱してもよい。簡便性の観点からは、原料と基材とを一つの加熱手段（例えば、加熱炉）内で一緒に加熱することが好ましい。また、原料および基材ならびに原料と基材との間の空間を一体的に加熱することによって、原料から  $g - C_3 N_4$  への重合反応（原料から気化物質への反応、気化、および気化物質から  $g - C_3 N_4$  への重合）が逐次的に起こるため、より良質な  $g - C_3 N_4$  フィルムを製造することができる。

## 【0045】

原料から  $g - C_3 N_4$  への重合反応（原料から気化物質への反応、気化、および気化物質から  $g - C_3 N_4$  への重合）を行う雰囲気としては、例えば、空気、窒素、アルゴン、およびヘリウム等が挙げられる。

10

## 【0046】

また、例えば既存の有機EL用蒸着装置を転用することによって、大面積の  $g - C_3 N_4$  フィルムを製造することも可能である。

## 【0047】

〔 $g - C_3 N_4$  フィルムおよび応用例〕

本発明の製造方法によって製造された  $g - C_3 N_4$  フィルムは、単層または多層のシート構造を有している（後述の試験例4を参照）。このシート構造は、メレム構造単位が二次元方向に架橋されたシート構造である。すなわち、単層のシート構造を有している  $g - C_3 N_4$  フィルムは、メレム構造単位が二次元方向に広がった、単層のシートである。多層のシート構造を有している  $g - C_3 N_4$  フィルムでは、メレムの構造単位が二次元方向に広がっているシートが、複数、積層している。1つの  $g - C_3 N_4$  フィルムにおいて、層の数が異なる箇所があってもよい。層の数が異なる箇所がある  $g - C_3 N_4$  フィルムは、表面積が大きくなるため、触媒として用いる場合に有利である。基材に付着している  $g - C_3 N_4$  フィルムでは、各層（1または複数の層）が基材に対して平行に積層している。また、本発明の製造方法によって製造された  $g - C_3 N_4$  フィルムは、一部が酸化されて、酸素ドーブされていてもよい。また、本発明の製造方法によって製造された  $g - C_3 N_4$  フィルムは、末端の一部がアミノ基またはシアノ基等に置換されていてもよく、炭素と窒素との化学量論比が3：4でなくてもよい。

20

## 【0048】

本発明の  $g - C_3 N_4$  フィルムの膜厚は、例えば、0.3 nm ~ 1  $\mu$ m であり得る。また、本発明の  $g - C_3 N_4$  フィルムの膜厚は、1  $\mu$ m よりも厚いものであり得る。本発明の製造方法では、薄い膜厚（例えば、nmオーダー～数  $\mu$ m オーダー）を有する  $g - C_3 N_4$  フィルムも、厚い膜厚（例えば、数十  $\mu$ m オーダー～mmオーダー）を有する  $g - C_3 N_4$  フィルムも容易に作製することができる。  $g - C_3 N_4$  フィルムの使用目的に応じて膜厚を適宜選択すればよい。

30

## 【0049】

また、製造された  $g - C_3 N_4$  フィルムは基材から剥離して用いてもよいし、基材に付着させたまま用いてもよい。さらに、基材から剥離した  $g - C_3 N_4$  フィルムを、別の基材に固定して用いてもよい。  $g - C_3 N_4$  フィルムを基材から剥離する場合、膜厚は300 nm 以上であることが好ましい。

40

## 【0050】

$g - C_3 N_4$  フィルムを基材から剥離する方法としては、例えば、  $g - C_3 N_4$  フィルムが形成された基材を水に浸漬することが挙げられる（後述の実施例6を参照）。水に浸漬することによって容易に剥離することができ、フリースタANDINGフィルムを簡便に得ることができる。特に、基材として、ガラス、FTOガラス、およびシリコン等の親水性の基材を用いる場合に有効である。剥離した  $g - C_3 N_4$  フィルムは、例えば、グラフィットに転写し、乾燥させて用いればよい。

## 【0051】

基材から剥離した  $g - C_3 N_4$  フィルムを別の基材に固定する方法としては、例えば、

50

基材上に形成された  $g - C_3 N_4$  フィルム上でポリマーフィルム（当該別の基材）を形成させて、転写することが挙げられる。ポリマーフィルムは、原料のポリマー溶液を  $g - C_3 N_4$  フィルム上に塗布して成膜してもよいし（後述の実施例 7 を参照）、モノマーを  $g - C_3 N_4$  フィルム上に塗布して加熱または光照射等により重合させてもよい（後述の実施例 8 を参照）。 $g - C_3 N_4$  フィルムおよびその上にポリマーフィルムが形成された基材を水に浸漬することにより、基材だけが  $g - C_3 N_4$  フィルムと剥離して、ポリマーフィルム上に  $g - C_3 N_4$  フィルムが固定されたものが得られる。基材としてグラッシーカーボンまたはシリコン等を用いた場合には、水に浸漬することなく、ポリマーフィルムに転写を行うことができる。また、ポリマーフィルムとしてフレキシブルな材料を選択することにより、 $g - C_3 N_4$  フィルムをフレキシブルデバイスに利用することができる。

10

**【0052】**

本発明の  $g - C_3 N_4$  フィルムは、光触媒としての機能を有する。 $g - C_3 N_4$  フィルムを水に浸漬し、光を照射することによって水素を製造することができる。 $g - C_3 N_4$  フィルムは、従来の粉末の  $g - C_3 N_4$  と比較して、使用後の水からの回収が簡便かつ容易となる。水には適宜電解質、犠牲剤が含まれていてもよい。また、助触媒を併用してもよい。

**【0053】**

また、本発明の  $g - C_3 N_4$  フィルムは、水素製造以外にも、 $NO_x$ 、メチレンブルー、および揮発性有機物（シックハウスガスであるアセトアルデヒド等）等の分解に利用することができる。また、本発明の  $g - C_3 N_4$  フィルムは、 $CO_2$  還元または有機合成の触媒としても使用可能である。さらに、本発明の  $g - C_3 N_4$  フィルムは、 $O_2$  還元（燃料電池用触媒等）にも適用することができる。

20

**【0054】**

また、本発明の製造方法によって製造された  $g - C_3 N_4$  フィルムは基材に付着しているため、 $g - C_3 N_4$  フィルムが表面に固定化されている基材を得ることができる。そのため、 $g - C_3 N_4$  フィルムが表面に固定化されている基材を用いて水素を製造することができる。この場合、 $g - C_3 N_4$  フィルムを水に分散する必要がないため、使用後の回収がさらに簡便かつ容易となる。

**【0055】**

本発明の製造方法によって製造された  $g - C_3 N_4$  フィルムは、シートが平行に積層しているため、高い伝導度異方性を有し得る（後述の試験例 6 を参照）。すなわち、例えば、非特許文献 7 に記載の  $g - C_3 N_4$  フィルムでは、X 線回折パターンにおいて、シート間距離に加え、分子骨格間の回折ピークが出現していることから、フィルムの配向はランダムであることがわかる。一方、本発明の  $g - C_3 N_4$  フィルムは、面外 X 線回折においてシート間距離に由来するピークのみが得られる（後述の試験例 4 を参照）。当該シート間距離は、 $3.17$  から  $3.26$  の範囲であることが好ましい。これにより、本発明の  $g - C_3 N_4$  フィルムは、非特許文献 7 に記載の  $g - C_3 N_4$  フィルムと比較して、高い伝導度異方性を有し得る。また、本発明の  $g - C_3 N_4$  フィルムは、透明性を有し得る。

30

**【0056】**

また、本発明の  $g - C_3 N_4$  フィルムは、従来の方法で製造された粉末の  $g - C_3 N_4$  と比較して高い光伝導度を示し得る（後述の試験例 6 を参照）。本発明の  $g - C_3 N_4$  フィルムの光伝導度は、例えば、 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であり得る。高い光伝導度はキャリアの失活を抑制するため、本発明の  $g - C_3 N_4$  フィルムは、光触媒および太陽電池材料として好適に利用される。

40

**【0057】**

また、従来の方法で製造された粉末の  $g - C_3 N_4$  と比較して高い光電流を示し得る（後述の試験例 9 を参照）。本発明の  $g - C_3 N_4$  フィルムは、 $0.2V$  の定電圧を印加しながら  $420\text{nm}$  以上の可視光を照射した場合の光電流が、 $0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以上であり得る。

**【0058】**

50

さらに、原料として用いる化合物  $X^+{}_m Y^{m-}$  における  $Y^{m-}$  の種類によって、 $g-C_3N_4$  フィルムにおける酸化（上向き）・還元（下向き）反応を変えることができる（後述の試験例 14 を参照）。そのため、 $Y^{m-}$  の種類を選択することによって、所望の向きで酸化（上向き）・還元（下向き）反応を行う  $g-C_3N_4$  フィルムを容易に得ることができる。

【0059】

さらに、本発明の  $g-C_3N_4$  フィルムは上述のように高い伝導度異方性を有しているため、流れやすいキャリアの輸送方向が決まっている。そのため、 $g-C_3N_4$  フィルムを半導体光電極として用いることにより、酸素発生サイトと水素発生サイトとの分離が可能となる。例えば、ITO、FTO、またはグラファイト等の導電性基板に形成した  $g-C_3N_4$  フィルムを作用電極とし、銀/塩化銀を参照電極とし、白金を対向電極とした半導体光電極を構成し、ナフィオン等のイオン交換膜で作用電極と対向電極とを隔離する。 $g-C_3N_4$  フィルムへ光を照射すると、発生した電子は対極へ移動し、白金表面で水素が生成する。このように、作用電極と対向電極とを隔てることで、水素のみを回収することができる。したがって、水素を効率よく製造することができる。

10

【0060】

従来、粉末状の  $g-C_3N_4$  を用いた従来の水の光分解では、水素と同時に酸素が発生するため、最終的に気体の分離が必要となる。また、水素と酸素との混合気体である爆鳴気は点火すると爆発的に反応することが知られている。そのため、水素および酸素の同時発生は、水素回収の必要性および安全性等、光触媒実用化の大きな問題となっている。本発明の  $g-C_3N_4$  フィルムを用いることで水素のみを回収し得るため、このような問題も解決し得る。

20

【0061】

〔その他〕

本発明はまた、 $X^+{}_2 CO_3^{2-}$  または  $X^+ CH_3 COO^-$  で表される化合物を原料として加熱し、重合させてグラファイト状窒化炭素を生成させる、 $g-C_3N_4$  の製造方法を提供する。 $X^+{}_2 CO_3^{2-}$  における  $X^+$  の定義は、上述のとおりである。 $X^+$  は、グアニジウムイオンであることが好ましい。この製造方法によって製造された  $g-C_3N_4$  は、粉末状でもよいし、フィルム状でもよい。

30

【0062】

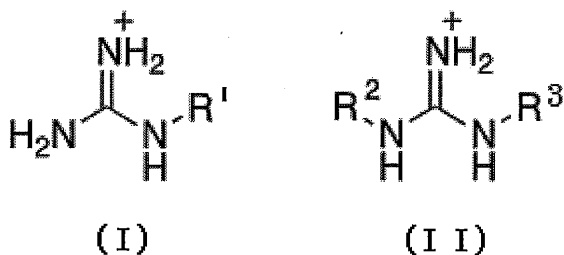
〔まとめ〕

以上のように、本発明に係る  $g-C_3N_4$  フィルムの製造方法は、 $X^+{}_m Y^{m-}$  で表される化合物（ $X^+$  は、グアニジウムイオン、メラミニウムイオン、メラミウムイオン、メレミウムイオン、下記式（I）で示されるグアニジン誘導体イオン、または下記式（II）で示されるグアニジン誘導体イオンであり、 $Y^{m-}$  は陰イオンであり、 $m$  は  $Y$  の価数である）を原料として加熱し、当該化合物またはその反応物を気化させて、表面が負電荷を帯びているまたは表面に電子を有している加熱した基材の表面に付着させ、当該基材上で当該化合物またはその反応物を重合させてグラファイト状窒化炭素を生成させるものである。

40

【0063】

【化7】



【0064】

50

(式(I)および(II)中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、互いに独立して、アミノ基、ニトロ基、炭素数1~10のアルキル基、 $-(C_2H_4O)_n-R^4$  ( $n=1\sim 10$ 、 $R^4$ は炭素数1~4のアルキル基)、ハロゲン、または一級アミド基を表す。)

本発明に係る製造方法において、上記 $Y^{m-}$ は、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、または $R^5COO^-$  ( $R^5$ は、炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、ハロゲン化アルキル基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、または置換されていてもよいフェニル基)であることが好ましい。

【0065】

本発明に係る製造方法において、上記 $Y^{m-}$ は、 $CO_3^{2-}$ または $CH_3COO^-$ であることがより好ましい。

【0066】

本発明に係る製造方法において、上記 $X^+$ は、グアニジウムイオン、メラミニウムイオン、メラミウムイオンまたはメレミウムイオンであることが好ましい。

【0067】

本発明に係る製造方法において、上記化合物における $X^+$ は、グアニジウムイオンであることがより好ましい。

【0068】

本発明に係る製造方法において、上記基材は、ガラス、石英ガラス、酸化インジウムスズ(ITO)ガラス、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)ガラス、シリコン、グラファイト、またはグラッシーカーボンの基板であることが好ましい。

【0069】

本発明に係る製造方法において、上記化合物および基材を300~700 で加熱することが好ましい。

【0070】

本発明はまた、上記の製造方法によって製造された $g-C_3N_4$ フィルムを提供する。

【0071】

本発明はまた、上記 $g-C_3N_4$ フィルムが表面に固定化されている基材を提供する。

【0072】

本発明はまた、上記 $g-C_3N_4$ フィルムが表面に固定化されている導電性基板を提供する。

【0073】

本発明はまた、上記 $g-C_3N_4$ フィルムを水に浸漬し、光を照射することによって水素を製造する方法を提供する。

【0074】

本発明はまた、 $X^+_2CO_3^{2-}$ または $X^+CH_3COO^-$ で表される化合物( $X^+$ は、グアニジウムイオン、メラミニウムイオン、メラミウムイオン、メレミウムイオン、上記式(I)で示されるグアニジン誘導体イオン、または上記式(II)で示されるグアニジン誘導体イオンである)を原料として加熱し、重合させてグラファイト状窒化炭素を生成させる、 $g-C_3N_4$ の製造方法を提供する。

【0075】

本発明に係る $g-C_3N_4$ の製造方法において、上記 $X^+$ は、グアニジウムイオンであることが好ましい。

【0076】

本発明はまた、単層または多層のシート構造を有する $g-C_3N_4$ フィルムを提供する。

【0077】

上記シート構造は、メレム構造単位が二次元方向に架橋されたシート構造であることが好ましい。

【0078】

本発明はまた、メレム構造単位が二次元方向に架橋されたシート構造を有する $g-C_3$

10

20

30

40

50

N<sub>4</sub> フィルムであって、面外 X 線回折においてシート間距離に由来するピークのみが得られる g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> フィルムを提供する。

【0079】

上記シート間距離は、3.17 から 3.26 の範囲であることが好ましい。

【0080】

本発明はまた、0.2Vの定電圧を印加しながら420nm以上の可視光を照射した場合の光電流が0.8 μA/cm<sup>2</sup>以上である g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> フィルムを提供する。

【0081】

本発明はまた、透明性を有する g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> フィルムを提供する。

【0082】

以下に実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。さらに、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書は本願の優先権の基礎である日本国特許出願 2012 - 280283 号の明細書および/または図面に記載される内容を包含する。さらに本明細書で引用した全ての刊行物、特許および特許出願をそのまま参考として本明細書にとり入れるものとする。

【実施例】

【0083】

〔実施例 1〕 g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> フィルムの作製

図 1 に概略が示されている装置を用いて g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> フィルムを作製した。グアニジン炭酸塩 (3.0 g, 16.7 mmol) をパイレックス (登録商標) 製試験管 (35 mL) の底に敷き詰め、試験管の中間に基板をアルミホイルの土台上に設置した。基板として、ガラス、石英ガラス、ITO ガラス、FTO ガラス、グラファイト (HOPG 基板)、および Si 基板を用いた。チューブ型炉 (KOYO KTF035N1) を用いて、10 /min で昇温し、空气中、550 で 2 時間加熱した。加熱終了後、室温まで自然放冷したところ、各基板上に黄色のフィルムを得た。これらのフィルムを用いて以下の試験 (試験例 1 ~ 10) を行った。

【0084】

〔試験例 1〕 X 線回折測定による g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> フィルムの構造決定

ガラス基板上に作製したフィルムを純水にしばらく浸し、遊離したフィルムを回収し、X 線回折測定 (装置名: BL45XU in SPring-8 with R-AXIS IV++) を行った。また、比較として粉末の g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> の X 線回折測定を同様に行った。なお、粉末の g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> は、実施例 1 のフィルム作製時に試験管の底に生成したものである。得られた X 線回折パターンを図 2 の (a) に示す。また、ピークの帰属を図 2 の (b) に示す。

【0085】

斜方晶 (a=12.48516 , b=10.90106 , c=8.69150 ) の回折パターンが得られた。フィルムの X 線回折パターンでは、粉末の g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> と同じ波数にピークが現れた。

【0086】

〔試験例 2〕 IR スペクトル測定による g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> フィルムの構造決定

ガラス基板上に作製したフィルムを純水にしばらく浸し、遊離したフィルムを 70 で 4 時間乾燥したものを試料として用い、IR スペクトルを測定した (装置名: フーリエ変換赤外分光光度計、型番: FT/IR-4100)。また、比較として粉末の g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> の IR スペクトルを同様に測定した。得られた IR スペクトルを図 3 に示す。

【0087】

フィルムの IR スペクトルでは、粉末の g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> と同様に 810 cm<sup>-1</sup> にトリアジン、ヘプタジン骨格に特徴的なピーク、1700 ~ 1000 cm<sup>-1</sup> に C - N 結合に由来するピーク、3500 ~ 3000 cm<sup>-1</sup> に末端のアミノ基に由来するピークが現れた。試験例 1 および 2 の結果から、フィルムが粉末の g - C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> と同様の構造を保持することがわかった。

【0088】

10

20

30

40

50

〔試験例3〕X線光電子分光スペクトル測定によるg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムの構造決定  
n-Si基板上に形成したフィルムのX線光電子分光スペクトルを測定した(装置名:高性能X線光電子分光装置、型番:ESCALAB 250)。X線光電子分光スペクトルを図4に示す。図4の(a)はN 1sの範囲のスペクトル、図4の(b)はC 1sの範囲のスペクトルを示す。

#### 【0089】

N 1sの範囲のスペクトルは4つのピークに分離した。ピークAがメレム骨格のsp<sup>2</sup>窒素、ピークBが単結合窒素(N-(C)<sub>3</sub>)、ピークCが未反応-NH<sub>2</sub>の窒素、ピークDが末端に形成したシアノ基の窒素である。C 1sの範囲のスペクトルは4つのピークに分離した。ピークIがsp<sup>2</sup>炭素(C-C)、ピークIIがメレム骨格のsp<sup>2</sup>炭素(N-C=N)、ピークIIIが未反応-NH<sub>2</sub>に結合したメレム骨格の炭素、ピークIVがシアノ基の炭素である。この結果は、形成したg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムがメレム骨格をユニットとした構造であることを示す。

10

#### 【0090】

〔試験例4〕基板上に形成したg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムの面外X線回折  
n-Si基板、ガラス基板、およびFTOガラス基板上に形成したg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムの面外X線回折パターンを図5に示す。

#### 【0091】

メレム骨格間に由来する反射ピーク(2θ=12.5°)は、面外X線回折で観測できなかった。一方、基板の種類に関係なく、スタック間(d=0.32 nm)に相当するピーク(2θ=27.7°)が得られた。これは、スタックが基板に対して平行に重なり、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の二次元シートが基板に対して水平に形成されていることを示す。また、p-Si基板、石英ガラス基板、およびグラファイト基板上でも同様の結果が得られ、基板に対して常に平行配向させることができた。

20

#### 【0092】

〔試験例5〕走査型電子顕微鏡によるg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムの観察

走査型電子顕微鏡(装置名:電界放射型電子顕微鏡、型番:JSM-6330F)を用いて、基板上に形成したg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムを観察した。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムの表面観察像および断面観察像を図6に示す((a)ガラス基板・表面、(b)n-Si基板・表面、(c)FTOガラス基板・表面、(d)ガラス基板・断面、(e)n-Si基板・断面、(f)FTOガラス基板・断面)。

30

#### 【0093】

表面観察により、n-Si基板およびFTOガラス基板上では100~400 nmサイズのドメインが、ガラス基板上では1~2 μmサイズのドメインが形成されていることが確認できた。X線回折の結果と合わせると、ドメイン中にg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>シートを形成していると推測できる。また、断面観察により、n-Si基板およびFTOガラス基板上では厚さ100~200 nmの膜が、ガラス基板上では1 μm前後の膜が形成されていることがわかった。ドメイン形成は光触媒として用いる場合、表面積が増加するという点で有利である。

#### 【0094】

〔試験例6〕g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムの光伝導度

ガラス基板上のフィルムを純水に2日間浸すことでゆっくりと遊離させ、石英ガラス基板に移し、試料を作製した。フィルムの光伝導度をフラッシュフォトリシス時間分解マイクロ波伝導度測定(装置名:光励起・時間分解マイクロ波伝導度装置)により検討した。測定は、励起波長=420 nm、励起光強度=5.4 × 10<sup>15</sup> photons cm<sup>-2</sup> pulse<sup>-1</sup>の条件で行った。測定結果を図7に示す。

40

#### 【0095】

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムの光伝導度は、粉末のg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>よりも2倍以上大きくなった。また、基板に対して平行方向の光伝導度は、垂直方向に比べ9.8倍大きくなった。これは、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>シートが基板に対して平行に広がっているため、平行方向が高い伝導度(1.64 × 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)を示すと考えられる。高い光伝導度は、キャリアの失活を抑制するという点で、光触媒および太陽電池材料として有利である。

50

## 【 0 0 9 6 】

〔試験例 7〕  $g - C_3 N_4$  フィルムの拡散反射スペクトル

n-Si 基板上に作製したフィルムを純水に浸し、遊離したフィルムを回収し、拡散反射スペクトルを測定した（装置名：紫外可視近赤外分光光度計+積分球ユニット、型番：V-670 + ISN-723）。また、比較として粉末の  $g - C_3 N_4$  の拡散反射スペクトルを同様に測定した。得られた拡散反射スペクトルを図 8 に示す。

## 【 0 0 9 7 】

$g - C_3 N_4$  フィルムおよび粉末の光学ギャップは、それぞれ、2.85 eV、2.72 eV となり、フィルムの光学ギャップの方が大きいことがわかった。

## 【 0 0 9 8 】

〔試験例 8〕  $g - C_3 N_4$  フィルムのエネルギーレベルの同定

n-Si 基板上に作製した  $g - C_3 N_4$  フィルムの電子物性を、紫外光電子スペクトル、および逆光電子スペクトル測定によって評価した（装置名：紫外光電子分光分析装置、型番：EA125）。図 9 の (a) に紫外光電子スペクトル、および逆光電子スペクトルを示す。また、図 9 の (b) に  $g - C_3 N_4$  フィルムのエネルギーダイアグラムを示す。

## 【 0 0 9 9 】

紫外光電子スペクトルでは 4.7 eV 付近に、逆光電子スペクトルでは -2.0 eV 付近に、シヨルダーが観測された。これらは二次元に広がった  $g - C_3 N_4$  の軌道に由来するエネルギー準位に帰属できる。また、紫外光電子分光スペクトルでは低束縛エネルギー側にスペクトルの裾が観測され、その立ち上がりは 1.63 eV と求めた。一方、逆光電子分光スペクトルの立ち上がりは、-1.2 eV であった。二次電子領域の立ち上がりからフェルミ準位が 4.47 eV と求まり、イオン化ポテンシャル、電子親和力、バンドギャップは、それぞれ、6.10 eV、3.3 eV、2.8 eV となった。粉末のイオン化ポテンシャルを大気中光電子分光測定より調べたところ、6.10 eV であったため、フィルムの結果とよい一致を示した。また、光電子分光から求めたバンドギャップは、拡散反射スペクトルから求めた光学ギャップとよく対応していた。

## 【 0 1 0 0 】

また、 $g - C_3 N_4$  フィルムの伝導帯 (-3.3 eV) は、プロトンの還元電位 (-4.44 eV under vacuum) よりも高い還元力を有しており、水分解による水素発生触媒としての条件を満たしていることが確認された。

## 【 0 1 0 1 】

〔試験例 9〕  $g - C_3 N_4$  フィルムの光応答性

$g - C_3 N_4$  フィルムの光応答性を、図 10 に概略が示されている光電極セルを用いて評価した。FTO ガラス基板に  $g - C_3 N_4$  フィルムを製膜（サイズ：20 mm x 20 mm）し、測定に用いた。対向電極として白金 (Pt)、電解質として 0.1 M 硫酸ナトリウム、pH 緩衝液として 0.025 M リン酸水素カリウム、0.025 M リン酸水素ナトリウム水溶液を用いた。 $g - C_3 N_4$  フィルムと対向電極とはイオン交換膜を用いて隔離されている。光源として 300 W キセノンランプを使用し、 $> 420$  nm の可視光を照射した。また、電圧を -0.7 ~ 0.3 V の間で走引（走引速度：20 mV/s）し、光電流を測定した。また、定電圧（0.2 V）を印加しながら、 $> 420$  nm の可視光を照射した。結果を図 11 に示す。図 11 の (a) は  $g - C_3 N_4$  フィルムの電流 - 電圧特性を示す。図 11 の (b) は 0.2 V における光電流安定性を示す。

## 【 0 1 0 2 】

$g - C_3 N_4$  フィルムは犠牲剤を用いることなく可視光下で光電流を検出した。光を照射すると直ちに電流値が増加し、光を遮断すると元の値へ戻った。また、1 時間以上光を照射しても電流値は減少しなかったため、 $g - C_3 N_4$  フィルムは光に対して安定であることがわかった。光安定性の高い材料は、光触媒および太陽電池に用いる上で有利である。

## 【 0 1 0 3 】

また、定電圧（0.2 V）を印加しながら  $> 420$  nm の可視光を照射したところ、約  $1 \mu A /$

10

20

30

40

50



cm<sup>2</sup>の光電流を観測した。一方、Wangらは、g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末をITOガラス基板に塗布した試料の光応答性を確認している（参考文献：Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 3356-3359）。Wangらの実験では、電解質に硫酸ナトリウムを用い、定電圧（0.3 V）下における電流値は約0.14 μA/cm<sup>2</sup>であったことから、g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムは粉末に比べ高い光電流を示すことがわかった。

#### 【0104】

##### 〔試験例10〕水素発生挙動

ガラス基板およびp-Si基板上に形成したg - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムの水素発生挙動を調べた。ホール犠牲剤として10 vol% トリエタノールアミン、助触媒として0.5 wt% Ptを用い、水中でg - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムにキセノンランプ（> 420 nm）の光を照射したところ、フィルム表面に気泡が発生した。発生した気体をガスクロマトグラフを用いて確認したところ、水素であることがわかった。6時間光を照射したg - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムによる水素発生量は、ガラス基板では0.023 μmol、p-Si基板では0.017 μmolであった。

10

#### 【0105】

##### 〔実施例2〕g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムの作製

グアニジン硫酸塩（3.0 g）をパイレックス（登録商標）製試験管（35 mL）に入れ、チューブ型炉（KOYO KTF035N1）を用いて、10 /minで昇温し、空气中、550 で2時間加熱した。加熱終了後、室温まで自然放冷したところ、試験管の内壁に一部フィルム化した部分を確認することができた。

20

#### 【0106】

##### 〔実施例3〕g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムの作製

グアニジン塩酸塩（3.0 g）をパイレックス（登録商標）製試験管（35 mL）に入れ、チューブ型炉（KOYO KTF035N1）を用いて、10 /minで昇温し、空气中、550 で2時間加熱した。加熱終了後、室温まで自然放冷したところ、試験管の内壁に一部フィルム化した部分を確認することができた。

#### 【0107】

##### 〔参考例1〕熱重量 - 示差熱測定（TG-DTA）

熱重量 - 示差熱測定（SII Nanotechnology Inc. EXSTAR TG/DTA7300）により、グアニジン炭酸塩の温度変化に伴う反応挙動を調べた。測定条件は、大気下、昇温速度：10 /minであった。

30

#### 【0108】

その結果、192 で54.3 %の大きな重量減少、199 に大きな吸熱ピークが得られた。283 で32.6 %の重量減少、307 に吸熱ピークが確認された。403 および520 で重量減少を生じ、570 で100 %の重量減少を確認した。また、418 で小さい吸熱ピーク、451 で発熱ピークが現れた。そこで、各温度（230 (a)、330 (b)、380 (c)、430 (d)、490 (e)、550 (f)、650 (g)）でグアニジン炭酸塩を加熱し、X線光電子分光、X線回折パターン、IRの測定を行うことにした。

#### 【0109】

##### 〔参考例2〕合成

グアニジン炭酸塩（3.0 g, 16.7 mmol）をパイレックス（登録商標）製試験管（35 mL）に入れ、チューブ型炉（KOYO KTF035N1）に入れた。空气中、10 /minの昇温速度で、各温度（230 (a)、330 (b)、380 (c)、430 (d)、490 (e)、550 (f)、650 (g)）まで昇温した後、それぞれ10分（a、b、c、g）、2時間（d、e、f）加熱した。室温まで自然放冷し、試験管の底に残ったサンプルを回収した。

40

#### 【0110】

##### 〔参考例3〕IRスペクトル測定

各温度（a～g）において得られた化合物の構造を調べるために、IRスペクトルの測定（JASCO FT/IR-4100）を行った。

#### 【0111】

その結果、230 および330 では、s-トリアジン骨格（810 cm<sup>-1</sup>, 1000 cm<sup>-1</sup> ~ 1700 c

50

$\text{m}^{-1}$ ) に特徴的なピークが現れた。380 では、s-ヘプタジン骨格 ( $810 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ~  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ) に特徴的なピークが現れた。430 および490 では、メロン (直鎖状メラム) 骨格 ( $810 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ~  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ) に特徴的なピークが現れた。550 および650 では、 $g - \text{C}_3\text{N}_4$  ( $810 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ~  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ) に特徴的なピークが現れた。カウンターアニオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) の存在は特定できなかった。

【0112】

〔参考例4〕 拡散反射スペクトル

各温度 (a ~ g) において得られた化合物の光化学物性を調べるために、拡散反射スペクトル (JASCO V-670, JASCO ISN-723) の測定を行った。

【0113】

その結果、230 および330 では白色の粉末、380 ではやや黄色がかった粉末、430 および490 では黄色の粉末、550 ではややくすんだ黄色の粉末、650 では赤みがかった粉末であった。230 の反射スペクトルに比べ、330 では長波長側にシフトし、IR からs-トリアジン骨格であることがわかっている。このことから、330 では一部メラムに類似した構造を形成していると推測した。また、650 で加熱した場合、500 nm付近に新たな吸収が現れた。

【0114】

〔参考例5〕 X線回折測定

各温度 (a ~ g) において得られた化合物の構造を調べるために、X線回折測定を行った。

【0115】

その結果、550 および650 で加熱した場合、X線回折パターンは他のモノマーから合成した  $g - \text{C}_3\text{N}_4$  のものと一致した。つまり、550 以上で加熱したサンプルは  $g - \text{C}_3\text{N}_4$  であることがわかった。また、430 および490 で出現したシート間に由来する  $19.8 \text{ nm}^{-1}$  付近のピークが、550 および650 のものに比べわずかに低角側にシフトしていることから、メロンであることがわかった。

【0116】

〔参考例6〕 X線光電子分光スペクトル

プロトンおよびカウンターアニオンの挙動を調べるために、X線光電子分光スペクトル (Thermo Scientific K.K. ESCALAB 250、エネルギー分解能 <  $0.45 \text{ eV FWHM}$ ) の測定を行った。

【0117】

C1sおよびO1sの測定の結果から、230、330 および380 ではカウンターアニオンである炭酸塩が存在していることがわかった。430 では化合物に含まれているO原子はカウンターアニオンのものとは結合エネルギーが異なるため、化合物中に取り込まれた  $\text{CO}_2$  であると考えた。

【0118】

N1sの測定の結果から、230 および330 ではs-トリアジン骨格のN原子が、380 ではs-ヘプタジン骨格のN原子がプロトン化されていることがわかった。

【0119】

430 以上で加熱したものではプロトン化されたN原子、カウンターアニオンに由来するO原子のピークが得られなかった。そのため、重合と同時に  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  としてポリマー内から脱離したと考えられる。

【0120】

〔参考例7〕  $g - \text{C}_3\text{N}_4$  フィルムの形成メカニズム

参考例1 ~ 6の結果から、グアニジン炭酸塩から  $g - \text{C}_3\text{N}_4$  が形成される合成ルートを以下のように推測した。

【0121】

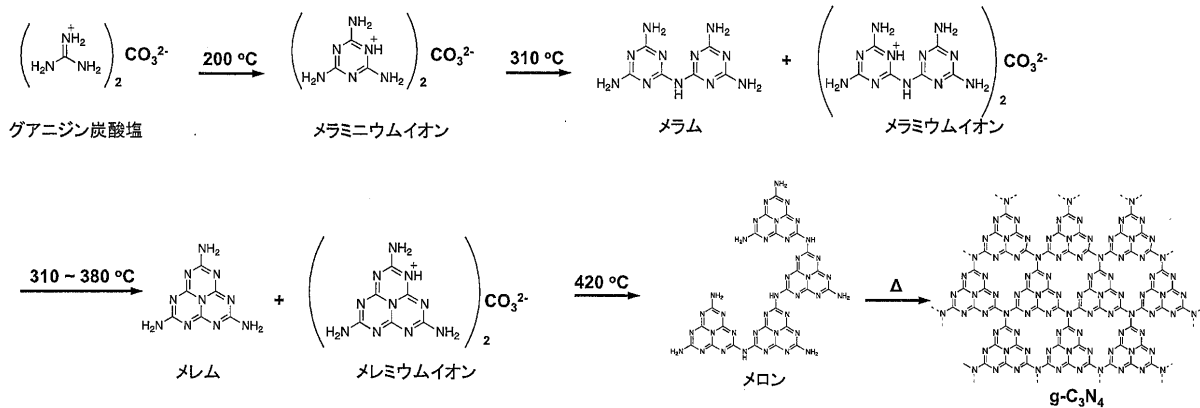
10

20

30

40

## 【化 8】



10

## 【 0 1 2 2 】

430 で加熱した際、試験管にメロンに由来する発光が得られたことから、380 ~ 430 の範囲で基板上にフィルムを形成することがわかった。

## 【 0 1 2 3 】

さらに、参考例 1 の DTA において、418 に吸熱ピークが得られたことから、この温度でメレミニウムイオンの昇華および重合が起きていると推測した。実際、420 で加熱したところ、基板上フィルムを形成し、メロンに由来する発光が得られた。

## 【 0 1 2 4 】

ジシアンジアミド、尿素、またはチオ尿素等を原料として同様の操作を行ってもフィルムを形成しない。そこで、フィルムの形成にはメレミニウムイオンのカチオン性が重要であると推測した。昇華したメレミニウムイオンが電荷相互作用によりガラス基板の表面に吸着し、温度が上昇するにつれて重合が基板上で進行し、同時に骨格上のプロトンとカウンターアニオンである炭酸塩が、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oとなって脱離する。さらに基板上に g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の層が形成されると、次に昇華されたメレミニウムイオンは g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> シートの電子との相互作用によって同様に吸着し、g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> シートが積層すると考えた。

20

## 【 0 1 2 5 】

〔実施例 4〕窒素雰囲気下での g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> フィルムの作製

図 1 2 に概略が示されている装置を用いて g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> フィルムを作製した。グアニジン炭酸塩 (3.0 g, 16.7 mmol) をパイレックス (登録商標) 製試験管 (35 mL) の底に敷き詰め、試験管の中間に基板を設置し、アルミホイルで封をした。基板として、ガラス、FTO ガラス、およびグラファイト基板 (HOPG 基板) を用いた。試験管を石英管の中に静置し、窒素ガスをフローしながらチューブ型炉を用いて 10 /min で升温し、550 で 2 時間加熱した。加熱終了後、室温まで自然放冷したところ、各基板上にフィルムを得た。これらのフィルムを用いて以下の試験 (試験例 1 1 ~ 1 2) を行った。なお、試験管の底には粉末状の g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> が生成した。

30

## 【 0 1 2 6 】

〔試験例 1 1〕IR スペクトル測定による g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> フィルムの構造決定

FTO ガラス基板上に作製したフィルムをスパチュラで剥がしたものを試料として用い、IR スペクトルを測定した。得られた IR スペクトルを図 1 3 に示す。

40

## 【 0 1 2 7 】

IR スペクトルでは、粉末の g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と同様に 810 cm<sup>-1</sup> にトリアジン、ヘプタジン骨格に特徴的なピーク、1700 ~ 1000 cm<sup>-1</sup> に C - N 結合に由来するピーク、3500 ~ 3000 cm<sup>-1</sup> に末端のアミノ基に由来するピークが現れた。この結果から、フィルムが粉末の g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と同様の構造を保持することがわかった。

## 【 0 1 2 8 】

〔試験例 1 2〕X 線光電子分光スペクトル測定による g - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> フィルムの構造決定

FTO ガラス基板上に形成したフィルムの X 線光電子分光スペクトルを測定した。X 線光電子分光スペクトルを図 1 4 に示す。図 1 4 の (a) は N 1s の範囲のスペクトル、図 1

50

4の(b)はC 1sの範囲のスペクトルを示す。

【0129】

N 1sの範囲のスペクトルは3つのピークに分離した。ピークAがメレム骨格のsp<sup>2</sup>窒素、ピークBが単結合窒素(N-(C)<sub>3</sub>)、ピークCが未反応-NH<sub>2</sub>の窒素である。C 1sの範囲のスペクトルは2つのピークに分離した。ピークIがsp<sup>2</sup>炭素(C-C)、ピークIIがメレム骨格のsp<sup>2</sup>炭素(N-C=N)である。この結果は、形成したg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムがメレム骨格をユニットとした構造であることを示す。

【0130】

〔実施例5〕g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムの作製

グアニジン酢酸塩(0.5g, 4.2mmol)をパイレックス(登録商標)製試験管(35mL)の底に敷き詰め、試験管の中間に基板をアルミホイルの土台上に設置した(図1を参照)。基板として、ガラス、グラファイト、およびSi基板を用いた。チューブ型炉(KOYO KTF035N1)を用いて、10/minで昇温し、空气中、550で2時間加熱した。加熱終了後、室温まで自然放冷したところ、各基板上に赤色のフィルムを得た。これらのフィルムを用いて以下の試験(試験例13)を行った。

10

【0131】

〔試験例13〕X線光電子分光スペクトル測定およびIRスペクトル測定によるg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムの構造決定

n-Si基板上に形成したフィルムのX線光電子分光スペクトルを測定した。X線光電子分光スペクトルを図15に示す。図15の(a)はN 1sの範囲のスペクトル、図15の(b)はC 1sの範囲のスペクトル、図15の(c)はO 1sの範囲のスペクトルを示す。

20

【0132】

N 1sの範囲のスペクトルは4つのピークに分離した。ピークAがメレム骨格のsp<sup>2</sup>窒素、ピークBが単結合窒素(N-(C)<sub>3</sub>)、ピークCが未反応-NH<sub>2</sub>の窒素、ピークDが末端に形成したシアノ基の窒素である。C 1sの範囲のスペクトルは4つのピークに分離した。ピークIがsp<sup>2</sup>炭素(C-C)、ピークIIがメレム骨格のsp<sup>2</sup>炭素(N-C=N)、ピークIIIが未反応-NH<sub>2</sub>に結合したメレム骨格の炭素、ピークIVがシアノ基の炭素、ピークVがC-Oの炭素である。O 1sの範囲のスペクトルは2つのピークに分離した。ピーク1がN-C-Oの酸素、ピーク2が吸着した酸素分子である。

【0133】

また、得られたIRスペクトルを図16に示す。グアニジン炭酸塩の場合と比較すると、グアニジン酢酸塩の場合では、1421 cm<sup>-1</sup>付近および1254 cm<sup>-1</sup>付近に、酸素ドーブによると思われるピークのシフトが確認された。これらの結果から、グアニジン酢酸塩の場合では、メレム骨格をユニットとした構造であるが、一部酸化され酸素ドーブされていることが示唆された。

30

【0134】

〔実施例6〕フリースタンディングフィルムの作製

実施例1と同様の方法でガラス基板上に作製したフィルムを純水にしばらく浸し、遊離したフィルムをグラファイト基板上に転写し、50で5分間乾燥することにより、目的のフリースタンディングフィルムが得られた。

40

【0135】

〔実施例7〕g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムの転写

実施例1と同様の方法でガラス基板上に作製したg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルム上に、0.1w%のCYTOP(登録商標)溶液を1000rpmで10秒間スピンコートし、80で1時間、次いで200で1時間加熱した。その後、純水に浸すことによってg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムをガラス基板から剥離し、CYTOPポリマーに転写されたg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムを得た。

【0136】

〔実施例8〕g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルムの転写

実施例1と同様の方法でグラッシーカーボン上に作製したg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>フィルム上に、エポキシ樹脂の原料を塗布した。重合が進行した後、樹脂を基板から剥がすことによって

50

、樹脂に転写された  $g - C_3 N_4$  フィルムを得た。

【0137】

〔試験例14〕  $g - C_3 N_4$  フィルムの光応答性

$g - C_3 N_4$  フィルムの光応答性を、光電極セルを用いて評価した。実施例4と同様の方法でグラファイト基板上にグアニジン炭酸塩を用いて  $g - C_3 N_4$  フィルムを製膜したもの、および実施例5と同様の方法でグラファイト基板上にグアニジン酢酸塩を用いて  $g - C_3 N_4$  フィルムを製膜し、それぞれ測定に用いた。対向電極として白金 (Pt)、電解質として0.1 M 硫酸ナトリウム、pH緩衝液として0.025 M リン酸水素カリウム、0.025 M リン酸水素ナトリウム水溶液を用いた。光源として300 Wキセノンランプを使用し、 $\lambda > 300$  nmの光を照射した。また、電圧を0 V vs Ag/AgClとし、光電流を測定した。結果を図17に示す。

10

【0138】

どちらを原料とした場合であっても、 $g - C_3 N_4$  フィルムは犠牲剤を用いることなく光電流を検出した。また、グアニジン炭酸塩を原料とした場合と、グアニジン酢酸塩を原料とした場合とでは、電流の流れる向きが逆であることがわかった。また、実施例1と同様の方法でグアニジン炭酸塩を用いて  $g - C_3 N_4$  フィルムを製膜した場合には、実施例4と同様の方法でグラファイト基板上にグアニジン炭酸塩を用いて  $g - C_3 N_4$  フィルムを製膜したものと同様の結果を得ている (図は省略している)。これらの結果は、カウンターアニオンを変えることによって物性をコントロールできることを示唆している。

20

【0139】

〔実施例9〕  $g - C_3 N_4$  フィルムの作製

グアニジン炭酸塩 (2.0 g, 11.1 mmol) を用いて、実施例1と同様の方法で  $g - C_3 N_4$  フィルムを作製したところ、各基板の上に青色のフィルムを得た。

【0140】

このように、膜厚を変えることによってフィルムの色を変えることができる。

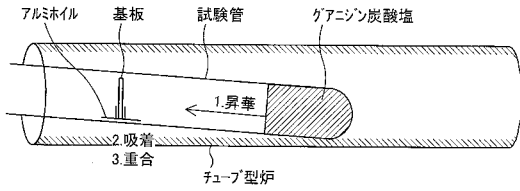
【産業上の利用可能性】

【0141】

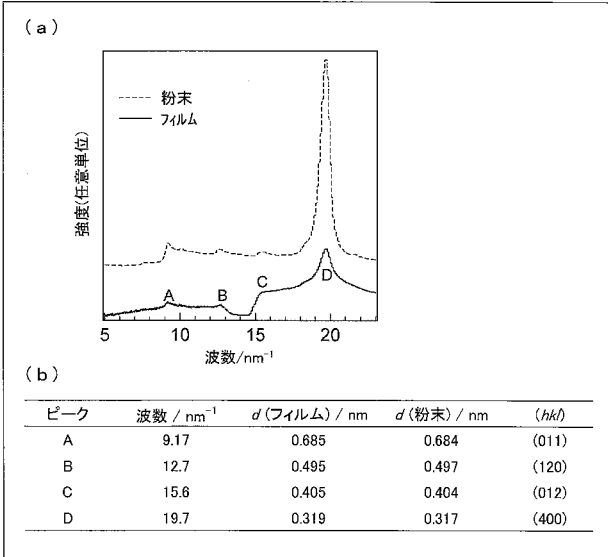
本発明は、 $g - C_3 N_4$  フィルムの製造に利用することができる。本発明により製造された  $g - C_3 N_4$  フィルムは、例えば、水の光分解によって水素を発生させる光触媒として利用することができる。

30

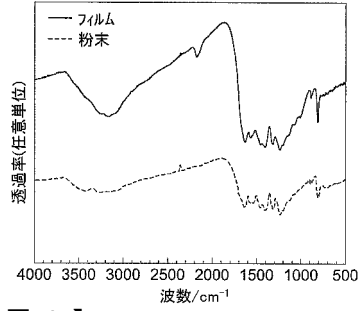
【 図 1 】



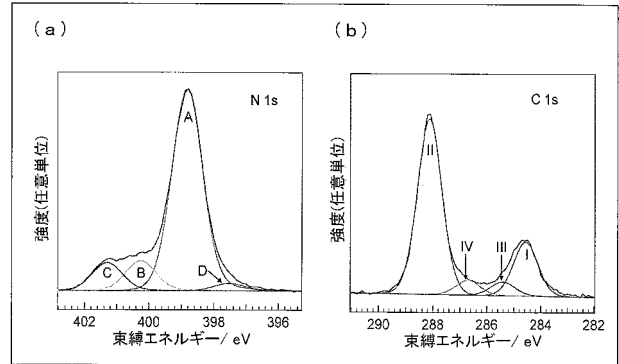
【 図 2 】



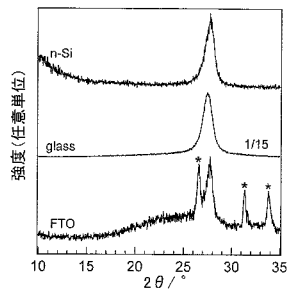
【 図 3 】



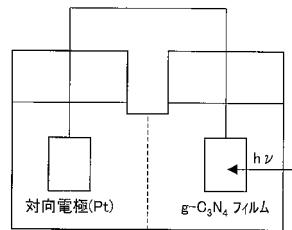
【 図 4 】



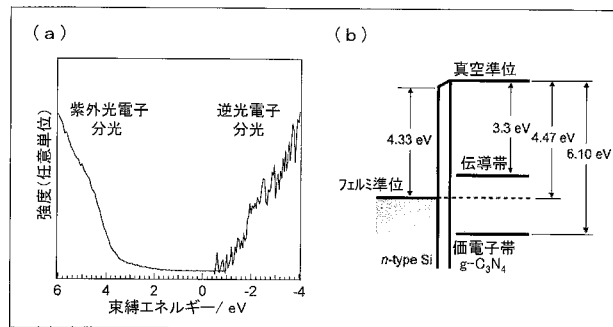
【 図 5 】



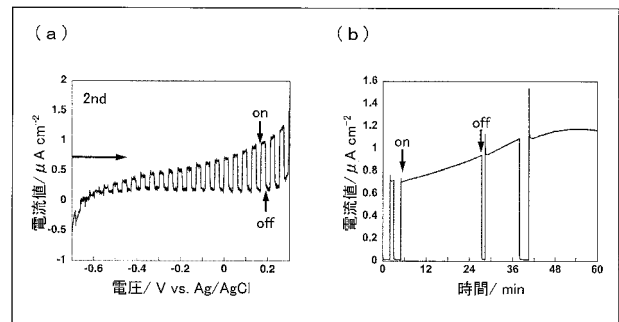
【 図 10 】



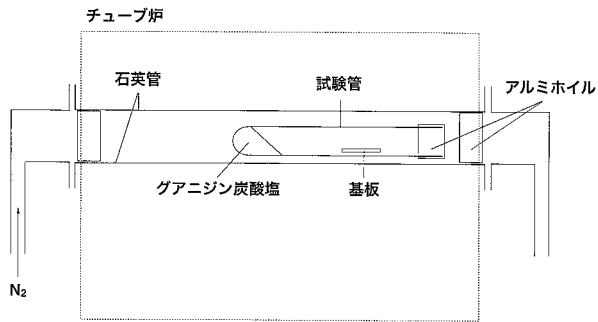
【 図 9 】



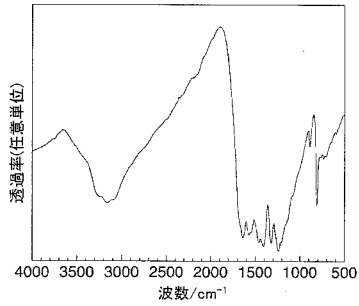
【 図 11 】



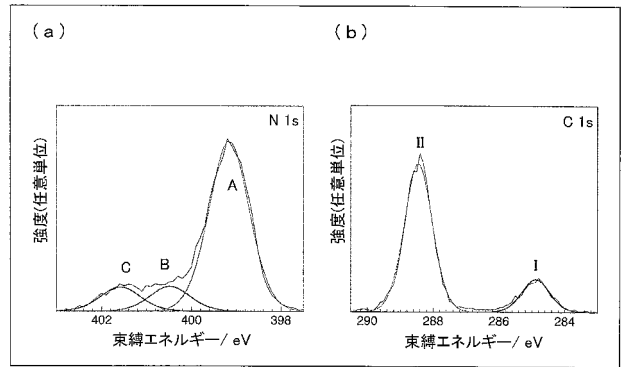
【 図 1 2 】



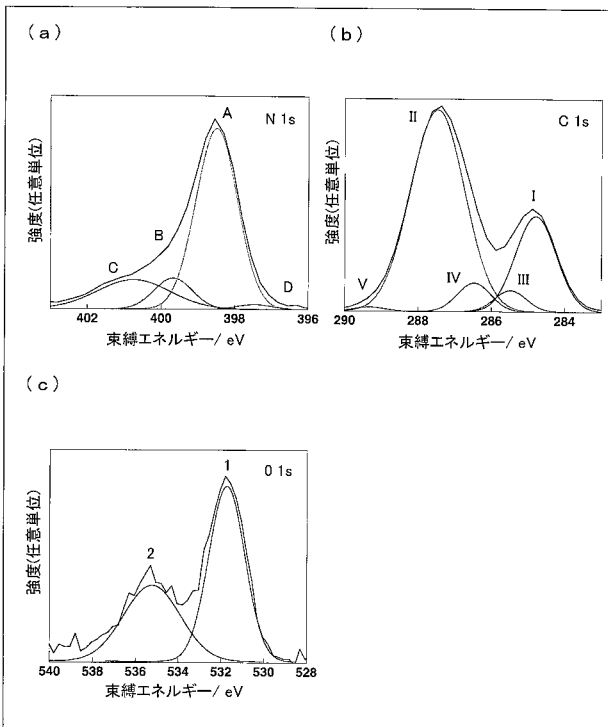
【 図 1 3 】



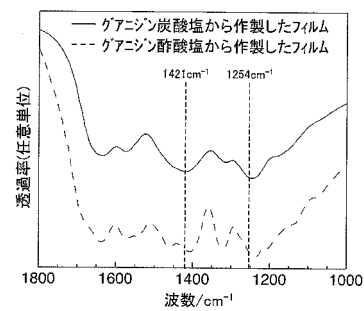
【 図 1 4 】



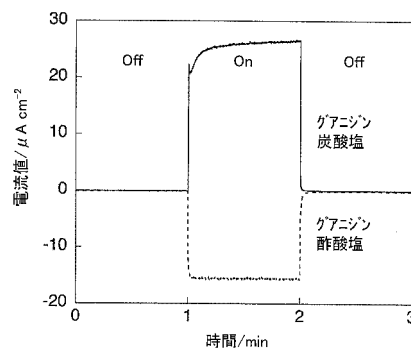
【 図 1 5 】



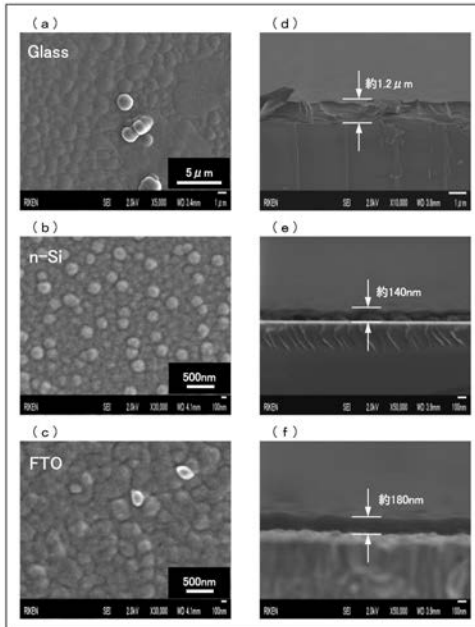
【 図 1 6 】



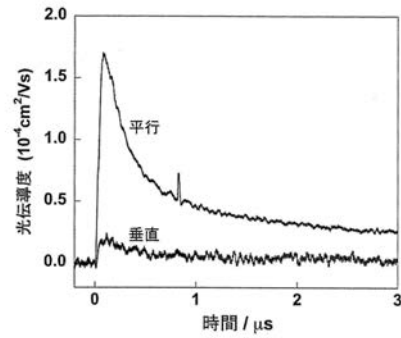
【 図 1 7 】



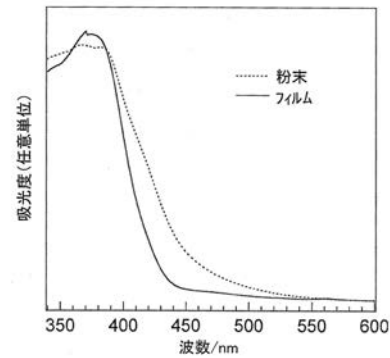
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成27年6月15日(2015.6.15)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】明細書

【 補正対象項目名 】0 0 0 4

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 0 0 0 4 】

【 非特許文献 1 】 Wang, X; Maeda, K.; Thomas, A.; Takahabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. Nature Mater. 2009, 5, 76-80.

【 非特許文献 2 】 Maeda, K.; Wang, X.; Nishihara, Y.; Lu, D.; Antonietti, M.; Domen, K. J. Phys. Chem. B 2009, 113, 4940-4947.

【 非特許文献 3 】 Yan, H. Chem. Commun. 2012, 48, 3430-3432.

【 非特許文献 4 】 Liu, J.; Zhang, T.; Wang, Z.; Dawson, G.; Chen, W. J. Mater. Chem. 2011, 21, 14398-14401.

【 非特許文献 5 】 Bojdys, M. J.; Muller, J. -O.; Antonietti, M.; Thomas, A. Chem. Eur. J. 2008, 14, 8177-8182.

【 非特許文献 6 】 Zhang, G.; Zhang, J.; Zhang, M.; Wang, X. J. Mater. Chem. 2012, 22, 8083-8091.

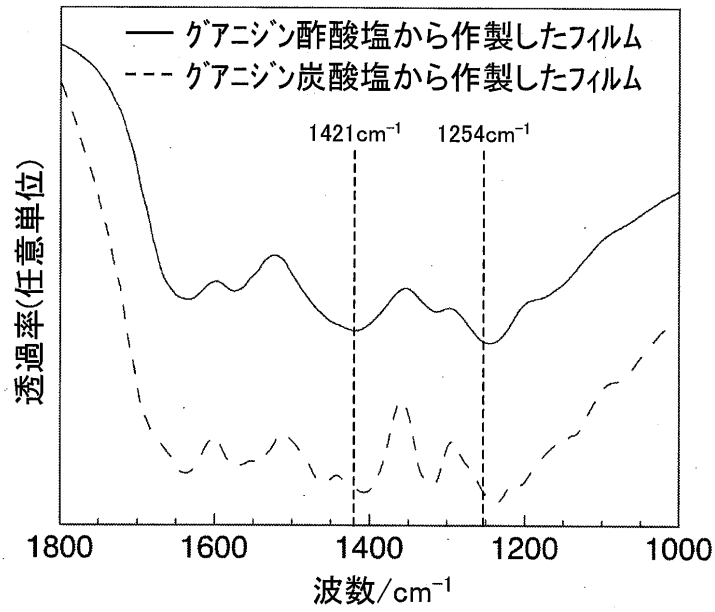
【 非特許文献 7 】 Yang, F.; Lublow, M.; Orthmann, S.; Merschjann, C.; Tyborski, T.; Rusu, M.; Kubala, S.; Thomas, A.; Arrigo, R.; Havecker, M.; Schedel-Niedrig, T. Chem. Sus. Chem. 2012, 5, 1227-1232.

【 非特許文献 8 】 Braml, N. E.; Sattler, A.; Schnick, W. Chem. Eur. J. 2012, 18, 1811-1819.

【 手続補正 2 】



- 【補正対象書類名】図面
- 【補正対象項目名】図 1 6
- 【補正方法】変更
- 【補正の内容】
- 【図 1 6】



## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/JP2013/084543
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C01B21/082(2006.01)i, C01B3/04(2006.01)i, C23C16/34(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)n  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B21/082, C01B3/04, C23C16/34, B01J35/02  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	YANG, F. et al., Metal-Free Photocatalytic Graphitic Carbon Nitride on p-Type Chalcopyrite as a Composite Photocathode for Light-Induced Hydrogen Evolution, ChemSusChem, 2012.07, Vol. 5, No. 7, p. 1227-1232, Abstract	8-11,14-19 1-7,12,13
A	TALAPANENI, S. N. et al., Synthesis of Nitrogen-Rich Mesoporous Carbon Nitride with Tunable Pores, Band Gaps and Nitrogen Content from a Single Aminoguanidine Precursor, ChemSusChem, 2012.04, Vol. 5, No. 4, p. 700-708, Abstract	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 March, 2014 (19.03.14)		Date of mailing of the international search report 01 April, 2014 (01.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 8 4 5 4 3	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B21/082(2006.01)i, C01B3/04(2006.01)i, C23C16/34(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)n			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B21/082, C01B3/04, C23C16/34, B01J35/02			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JST7580(JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X A	YANG, F. et al., Metal-Free Photocatalytic Graphitic Carbon Nitride on p-Type Chalcopyrite as a Composite Photocathode for Light-Induced Hydrogen Evolution, ChemSusChem, 2012.07, Vol. 5, No. 7, p. 1227-1232, Abstract	8-11, 14-19 1-7, 12, 13	
A	TALAPANENI, S. N. et al., Synthesis of Nitrogen-Rich Mesoporous Carbon Nitride with Tunable Pores, Band Gaps and Nitrogen Content from a Single Aminoguanidine Precursor, ChemSusChem, 2012.04, Vol. 5, No. 4, p. 700-708, Abstract	1-19	
C欄の続きにも文献が列挙されている。		パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 19.03.2014		国際調査報告の発送日 01.04.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 西山 義之	4G 3129
		電話番号 03-3581-1101	内線 3416

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
<b>C 2 3 C 16/34 (2006.01)</b>	C 2 3 C	16/34	
C 0 1 B 3/04 (2006.01)	C 0 1 B	3/04	A

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 川本 益揮  
埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 国立研究開発法人理化学研究所内

(72) 発明者 赤池 幸紀  
埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 国立研究開発法人理化学研究所内

(72) 発明者 小泉 美子  
埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 国立研究開発法人理化学研究所内

(72) 発明者 相田 卓三  
埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 国立研究開発法人理化学研究所内

F ターム(参考) 4G169 AA02 AA08 AA09 AA11 BA21C BA36C BB01A BB01B BD04A BD04B  
BD06A BD06B BE14C BE16C CC33 DA05 EA08 EB15Y EC22X EC22Y  
EC25 EC27 FA03 FB03 FB29 FB77 FC02 FC07 HA15 HB10  
HD14 HE09 HF10  
4K030 AA09 AA13 BA38 BB11 CA01 CA04 CA06 EA01 FA10 JA10

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。