

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420689

研究課題名(和文) 水素エネルギー製造を指向した新規窒化物群の開拓と可視光応答手法の創出

研究課題名(英文) Development and visible-light sensitization of novel photocatalytic nitride materials for solar hydrogen production

研究代表者

末廣 隆之 (Suehiro, Takayuki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：20421406

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：光触媒を用いた太陽光エネルギー利用・水素エネルギーの生産に基づく循環型社会の将来的構築を実現するには、新しい観点からの物質創製に立脚した材料開発を展開する必要がある。本研究ではこれまでに実用材料開発と合成法の追究に関し数多くの研究実績を有する窒化ケイ素系物質群の構造の多様性と光物性の特異性に注目し、その結晶化学を水分解光触媒における基幹元素に拡張した新規14族窒化物群の開拓を目指した。独自の低温還元窒化法を駆使した多元系ゲルマニウム窒化物の合成条件を確立することにより、Na- α' -GeGaONおよびZnGeN₂-GaN系固溶体の新規二物質を合成し、水素生成光触媒活性の発現を検証した。

研究成果の概要(英文)：To realize a sustainable society based on the solar-hydrogen production in the future, the development of novel photocatalytic materials is very important. In this work, we focused on the development of novel group-14 photocatalytic nitride materials, which have been designed on the basis of well-established and widely applied nitridosilicate materials. Two representative new nitride systems, Na- α' -GeGaON and the solid solution of ZnGeN₂-GaN have been successfully synthesized by utilizing the reduction-nitridation process developed, and their promising photocatalytic activities for hydrogen evolution have been demonstrated.

研究分野：無機材料化学

キーワード：窒化物 光触媒 水分解 水素エネルギー 再生可能エネルギー

1. 研究開始当初の背景

これまでゲルマニウム系窒化物の合成に関しては、少数の単純窒化物および酸窒化物においてシリコン系とのアナロジーが確認されているのみであり、多様な触媒特性の発現が期待される多元系窒化物の合成に関する報告例は皆無に近い状態であった。この理由としてゲルマニウム系における分解温度や融点がシリコン系に比較し顕著に低いことが挙げられ、従来用いられてきた高温合成法を応用することが困難な背景がある。

研究代表者が先駆的研究を行ってきた低温還元窒化プロセスを駆使して従来未踏のゲルマニウム系窒化物の創製を目指すことにより、過去 50 年にわたる研究の歴史を有するニトリドシリケートに匹敵する広範な新規物質群の開拓につながることを期待できる。

2. 研究の目的

光触媒を用いた太陽光エネルギー利用・水素エネルギーの生産に基づく循環型社会の将来的構築を実現するには、全く新しい観点からの物質創製に立脚した材料開発に加え、従来とは異なる可視光応答化のコンセプト創出につながる基礎研究を展開する必要がある。

本研究では実用材料開発と合成法の追究に関し数多くの研究実績を有する窒化ケイ素系物質群の構造の多様性と光物性の特異性に注目し、その結晶化学を水分解光触媒における基幹元素となるゲルマニウム系に拡張した新規 14 族窒化物群の創製を展開すると共に、本物質系における可視光応答化手法の創出を目指す。本研究により開発した新規物質群に関し、結晶構造、光学特性、バンド構造等の基礎物性を明らかにし、水分解反応を中心とする水素生成光触媒特性を検証する。

3. 研究の方法

(1) ガス還元窒化法による粉末合成

酸化物原料粉末の乾式混合 ($\text{Na}^{2-}\text{-GeGaON}$) および湿式混合 (Zn-Ge-Ga-N 系窒化物) により出発原料を調製し、これを $\text{NH}_3\text{-}1.5\% \text{ CH}_4$ 混合ガス気流中で所定の温度・時間においてガス還元窒化反応を行うことにより、目的の窒化物粉末試料を得た。

(2) 特性評価

合成した試料に関し、粉末 X 線回折 (XRD)、ICP 発光分析によるカチオン組成の決定、酸素窒素含有量同時分析、核磁気共鳴 (NMR)、走査電子顕微鏡観察、BET 比表面積測定、紫外-可視拡散反射スペクトル測定等の項目による評価解析を行った。

水分解光触媒活性の評価は閉鎖循環系に接続した反応セルに 300 W キセノンランプを照射することにより行い、生成した水素および酸素ガスをガスクロマトグラフにより定量した。

4. 研究成果

(1) 「新規窒化物 $\text{Na}^{2-}\text{-GeGaON}$ の合成、結晶構造および光触媒特性」

水分解光触媒活性の発現が期待される窒化ゲルマニウム (Ge_3N_4) 型の結晶構造を有する新規多元系窒化物の合成を目標とする研究を実施した。

ガス還元窒化法による合成条件の最適化、およびイオン半径、化学的特性等を考慮した組成設計の最適化を検討した結果、組成式 $\text{Na}_m\text{Ge}_{12-(m+n)}\text{Ga}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ ($0.78 < m < 1.65$, $n = 0.2 - 0.3$) で表される新規多元系窒化物、 $\text{Na}^{2-}\text{-GeGaON}$ の単相試料をガス還元窒化法により 875°C の低温域で合成することに成功した。

これまでに報告されている -SiAlON の結晶構造 (空間群 $P31c$) に基づく X 線回折データの Rietveld 解析による構造精密化結果は、 $R_B = 1.78\%$ および $R_F = 1.02\%$ の信頼度因子を与え、合成した -GeGaON が -SiAlON と同形の結晶構造を有することが明らかとなった (図 1)。また 18.8 T の強磁場下において ^{23}Na NMR 測定を実施することにより、 -GeGaON 格子中において Na イオンが N^{3-} イオンにより 7 配位された単一の格子点に固溶していることが裏付けられ、構造精密化結果の妥当性が確かなものとなった (図 2)。

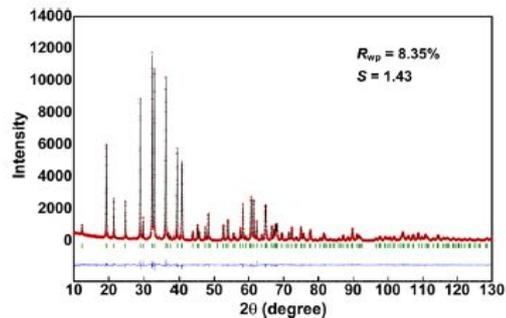


図 1. $\text{Na}^{2-}\text{-GeGaON}$ ($m=1.26$) の XRD リートベルト解析結果

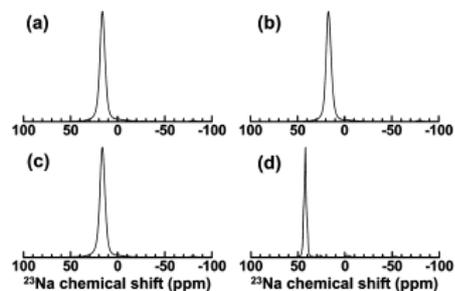


図 2. $\text{Na}^{2-}\text{-GeGaON}$ の ^{23}Na NMR スペクトル: (a) $m=1.65$, (b) $m=1.26$, (c) $m=0.78$, (d) NaGe_2N_3 参照試料

光学特性の測定結果からは、本物質系におけるバンドギャップが近紫外域の $3.3\text{-}3.4 \text{ eV}$ に位置することが示され、これまでに水分解光触媒活性が報告されている $\text{-Ge}_3\text{N}_4$ の 3.7 eV に対し、Ga 固溶に由来するものと推測さ

れる有意な狭小化が確認された。

合成した $\text{Na}^{\alpha'}\text{-GeGaON}$ 試料に関し、波長 $>250 \text{ nm}$ の紫外-可視光照射、犠牲試薬存在下の条件において水の酸化還元反応試験を行った結果、 $m=0.78$ 組成において参照試料の $\alpha'\text{-Ge}_3\text{N}_4$ を上回る水素生成速度 $70 \mu\text{mol/h}$ 、および酸素生成速度 $23 \mu\text{mol/h}$ の光触媒活性を有することが確認され、顕著な触媒活性の経時劣化を示す $\alpha'\text{-Ge}_3\text{N}_4$ に対し安定な水素生成が可能となることが判明した(図 3)。光触媒活性が発現する応答波長は最長で近紫外域の 370 nm であり、光吸収特性に一致することが確認された。

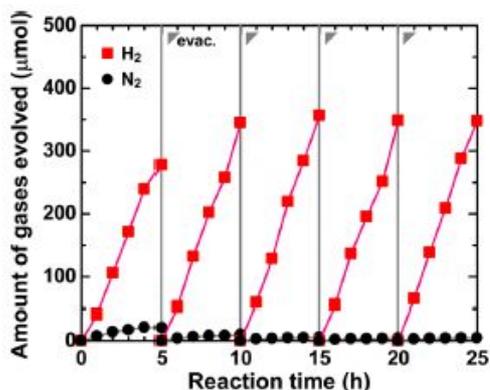


図 3. $\text{Na}^{\alpha'}\text{-GeGaON}$ ($m=0.78$)による水素生成光触媒特性 (照射波長 $>250 \text{ nm}$)

(2) 「Zn-Ge-Ga-N 系新規窒化物の合成、結晶構造および光触媒特性」

可視光照射下において水分解光触媒活性の発現が期待される新規多元系ゲルマニウム窒化物の合成を目標とする研究を実施した。

これまでに研究事例のないウルツァイト関連構造を有する窒化物間の多元化を検討した結果、組成式 $0.5(1-x)\text{ZnGeN}_2\text{-}x\text{GaN}$ で表される $\text{ZnGeN}_2\text{-GaN}$ 系固溶体の形成が可能となることを見出し、ガス還元窒化法により単相粉末試料を $850\text{-}900^\circ\text{C}$ の温度域で合成することに成功した。

X線回折データの Rietveld 解析による構造精密化結果から、Ga の固溶に伴い ZnGeN_2 の斜方晶構造(Pna21)における Zn および Ge サイトの秩序配列が消失することにより、単純ウルツァイト構造(P63mc)への相転移が生じることが明らかとなった。また一連の $\text{ZnGeN}_2\text{-GaN}$ 固溶体試料の ^{71}Ga および ^{69}Ga NMR 測定を実施することにより、 $x>0.2$ の組成範囲において、ウルツァイト構造の GaN と同様に Ga イオンが等価な単一の格子点に固溶していることが示唆され、構造精密化結果の妥当性が裏付けられた。光学特性の測定結果からは、本物質系におけるバンドギャップが可視光域の約 $3.0\text{-}3.1 \text{ eV}$ に位置することが示され、端組成である ZnGeN_2 の約 3.4 eV に対し、Ga 固溶による多元化に由来するものと推測される大幅な狭小化が達成された(図 4)。

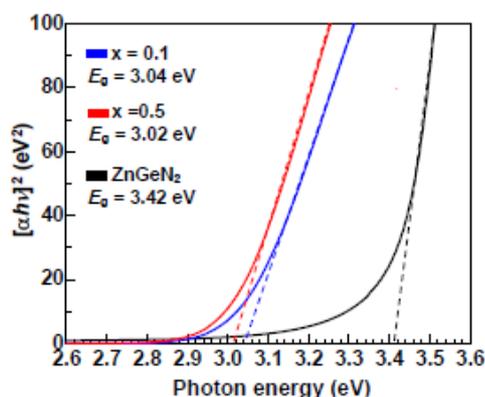


図 4. $0.5(1-x)\text{ZnGeN}_2\text{-}x\text{GaN}$ 固溶体のバンドギャップ

合成した $\text{ZnGeN}_2\text{-GaN}$ 系試料に関し、波長 $>400 \text{ nm}$ の可視光照射、犠牲試薬存在下の条件において水の酸化還元反応試験を行った結果、水素生成速度 $2.8\text{-}3.6 \mu\text{mol/h}$ 、および酸素生成速度 $100.4\text{-}126.6 \mu\text{mol/h}$ の光触媒活性を有することが確認され、 $x=0.1\text{-}0.5$ の組成範囲においては光触媒活性の Ga 固溶量への依存性は比較的少ないことが確認された。最終的な評価として $x=0.1$ 組成について RuO_2 助触媒 $4 \text{ wt}\%$ 担持、 300 W Xe ランプによる照射波長 $>400 \text{ nm}$ の条件下で純水の光分解を試みた結果、反応時間 25 h における水素生成量 $21.5 \mu\text{mol}$ 、および酸素生成量 $10.2 \mu\text{mol}$ の結果が得られ、本物質系により可視光照射下で純水の安定な量論分解の達成が可能となることが確認された(図 5)。

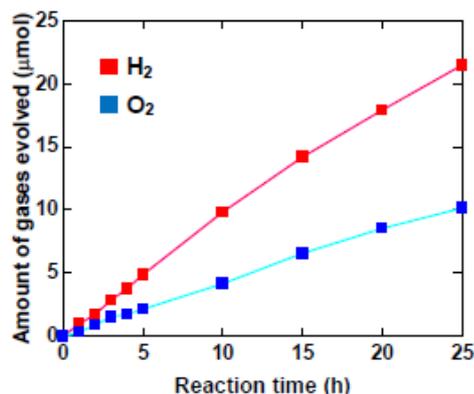


図 5. $0.5(1-x)\text{ZnGeN}_2\text{-}x\text{GaN}$ 固溶体($x=0.1$)による可視光照射下での純水の量論分解

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1件)

- 1) Takayuki Suehiro, Masataka Tansho, and Tadashi Shimizu, "Na- α' -GeGaON Solid Solution Analogous to α' -SiAlON: Synthesis, Crystal Structure, and Potentiality as a Photocatalyst," *Inorganic Chemistry*, 査読有, Vol. 55, 2016, pp. 2355-2362.

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://samurai.nims.go.jp/SUEHIRO.Takayuki-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

末廣 隆之 (SUEHIRO, Takayuki)

物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：20421406