

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550232

研究課題名(和文) 可視光応答型 GaN : ZnO 固溶体光触媒の固体窒素源を用いた新規合成法の開発

研究課題名(英文) New Technique for The Synthesis of GaN:ZnO Photocatalyst by The Use of Solid Nitrogen Sources

研究代表者

杉浦 隆 (SUGIURA, Takashi)

岐阜大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40171144

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000 円

研究成果の概要(和文)：水の光分解による水素製造を目的として可視光に応答する光触媒の探索が続けられている。本研究では可視光に反応可能な酸窒化物半導体として GaN:ZnO 固溶体の合成について、固体窒素源を用いた新規合成法の開発を進めるとともに、その光電気化学特性、光触媒特性の評価を行うことを目的とした。固体窒素源である窒化リチウムと酸化ガリウム、酸化亜鉛を混合して窒素雰囲気、常圧下で 550～700℃ で数時間加熱するという簡単な方法で GaN : ZnO 固溶体粉末を合成することに成功した。さらに金属源として塩化ガリウム、塩化インジウム、窒素源としてリチウムアミドを用いて $Ga_xIn_{1-x}N$ 固溶体合成にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Solar energy-driven water splitting is receiving considerable interest in hydrogen production as a renewable energy source. We have reported a new technique to synthesize low cost GaN powder under moderate condition, Li_3N or $LiNH_2$ were used as a high reactive solid nitrogen source to improve the reaction rate and lowering the reaction temperature. In this report we studied the method to synthesize GaN : ZnO and GaN : InN solid solution powders by the use of these solid nitrogen sources. GaN : ZnO solid solution was successfully synthesized. Anodic photocurrent was clearly observed for the paste electrodes with GaN : ZnO solid solution and this observation indicates that the GaN : ZnO solid solution synthesized in this study shows n-type semiconductivity.

GaN : InN solid solution was also successfully synthesized by the reaction with $GaCl_3$, $InCl_3$ and $LiNH_2$.

研究分野：光電気化学

キーワード：光触媒 窒化ガリウム 窒化物 太陽光水素 人工光合成 固体窒素源

1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー社会の構築に向けてクリーンな再生可能な製造方法が模索されている。1972年、本多・藤嶋らによって、酸化チタン電極に水溶液中で紫外光を照射すると水が酸素と水素に分解されることが発見されて以来、半導体を用いた水の光分解に関する研究が世界中で活発に行われている。しかし酸化チタンはそのエネルギーギャップ 3.1 eV から太陽光には約 4% しか含まれていない紫外光しか利用できないため、高効率化には可視光を吸収して水を光分解できる半導体材料の開発が必要である。そのうちの一つに東京大学・堂免ららによって報告された GaN:ZnO 固溶体がある。この固溶体粉末に酸化クロムとロジウムを助触媒として添加することで波長 470nm 以下の可視光で水を水素と酸素に分解することに成功している。一種類の半導体を用いた可視光による水分解の例はまだ少なく、これはその一つである。水の光触媒分解を可能にするためには価電子帯が酸素発生電位より正に位置し、伝導帯がプロトンの還元電位より負に位置することが必要であるが、酸化物半導体では価電子帯が酸素の 2p 軌道から構成されるため比較的正の大きな値を持つため紫外光領域に共振するようなバンドギャップを持つ。可視光に共振するような半導体としては、価電子帯が酸素発生可能ではあるが、より負側の電位を持つ窒化物や酸窒化物が有用であると考えられる。

- 1) R. ABE, Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation, J. Photochem. And Photobiol. C: Photochem. Rev., 11, 179-209(2010)

2. 研究の目的

私たちは、これまでに窒化リチウム(Li₃N)やリチウムアミド(Li₂NH)を固体窒素源として、酸化ガリウム、塩化インジウム、金属タンタルなどと反応させることにより、それぞれ窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウム(InN)、窒化タンタル(TaN)などの合成に成功してきた。通常これらの合成には原料金属をアンモニア気流中で加熱したり、窒素を原料として高温・高圧下で反応させたりする方法がとられている。固体窒素源を用いることでアンモニアガスのような腐食性ガスの後処理の問題や窒素のような高温・高圧を用いた場合の装置の複雑化の問題を避けることができる。たとえば窒化ガリウムの場合、550℃、常圧下という比較的マイルドな条件で合成に成功してきた。

本研究では、可視光応答型光触媒として、GaN:ZnO 固溶体および Ga_xIn_{1-x}N の合成とその光触媒特性について検討することを目的とする。

3. 研究の方法

固体窒素源を用いた GaN:ZnO 固溶体および Ga_xIn_{1-x}N 粉末の合成について検討する。基本的な反応装置図を Fig. 1 に示す。るつぼに所定量の固体窒素源である窒化リチウムあるいはリチウムアミドと Ga 源および酸化亜鉛あるいは In 源をいれ、耐圧容器内に設置し一度真空にした後、ガスボンベから雰囲気ガスを約 1 気圧の圧力で導入する。その後所定温度・所定時間反応させるという簡単な方法で窒化物粉末の合成が可能になる。

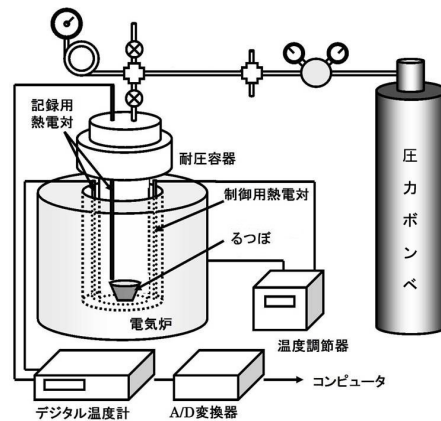


Fig.1 反応装置図

(1) 合成条件

原料の種類、反応雰囲気、反応温度、反応時間などの最適化を行う。固体窒素源として窒化リチウムとリチウムアミドを用いて検討する。金属源としては、金属、塩化物、酸化物、硝酸塩について行う。

(2) 物性

得られた窒化物粉末の結晶構造を X 線回折や走査型・透過型電子顕微鏡などを用いて調べる。光吸収などの光学特性を調べる。

(3) 光触媒特性

得られた粉末の光触媒特性について検討する。また電極化することによって外部からの電位制御を行い、助触媒担持などの最適化について検討する。

4. 研究成果

(1) 固体窒素源を用いた GaN:ZnO 固溶体の合成と光電気化学的特性

固体窒素源として Li₃N を用いて、ZnO および Ga₂O₃ あるいは ZnGa₂O₄ 粉末とともにるつぼに入れ、耐圧反応容器にセットし合成を行った。Ga 源については市販の Ga₂O₃ に加えて、マイクロ波水熱合成法により合成した Ga₂O₃ および ZnGa₂O₄ を用いた。N₂ 雰囲気下、0.1 MPa において 823 K、2 時間の条件下で加熱という非常にマイルドな条件で目的の固溶体の合成が可能であることがわかった。

市販の Ga₂O₃ を原料として市販の ZnO と混合して合成した粉末の X 線回折測定を行った結果、GaN と ZnO の回折ピークの間

溶体のピークが観測された。どちらもウルツ鉱型構造を持つ GaN と ZnO の、格子定数の差が比較的大きい 110 面の回折ピークを詳しく解析すると GaN:ZnO 固溶体のピークと、それに加えて GaN のピークが存在することがわかった。この粉末について TEM 観察を行ったところ、サイズ数十ナノメートルの GaN:ZnO 固溶体粒子と百ナノメートルを越す比較的大きな GaN 粒子の混合物であることが明らかになった。そこでより均一な固溶体を合成するために原料粉末の混合の改善を目的として、原料の Ga₂O₃ 粉末に注目しマイクロ波水熱合成法による微粒子 Ga₂O₃ の合成およびさらに均一化を進めるために ZnGa₂O₄ 粉末の合成を行った。これらの合成した均一な粒径を持つ Ga₂O₃ 粒子、あるいはさらに Zn を加えて合成した ZnGa₂O₄ 粒子を原料に用いて固溶体合成を行った場合、市販の Ga₂O₃ を用いて合成した試料よりも GaN の生成が抑制され、単一組成に近い固溶体が合成できることがわかった。

合成した GaN:ZnO 固溶体粉末を用いて作製したペースト電極の光電気化学測定を行った結果、可視光照射に対して応答を示し、アノード光電流が観測されたことから n 型の半導体挙動を示すことが明らかになった。

(2) 固体窒素源を用いた In_xGa_{1-x}N 固溶体の合成と光電気化学特性評価

GaN と InN の固溶体である In_xGa_{1-x}N は、LED デバイスや太陽電池用の半導体材料として用いられている。組成を制御することによってバンドギャップを 0.7 ~ 3.4 eV という広い範囲で変化させることができるといふ特徴を有し、近年、可視光応答型光触媒への応用が試みられている。合成法として、窒素源に NH₃ ガスを用いる有機金属化学気相成長法(MOVPE 法)等による薄膜作製が知られている。本研究では、固体窒素源として LiNH₂ を用いて Ga 源、In 源と反応させることによって窒素雰囲気、500 以下という温和な条件下における In_xGa_{1-x}N 固溶体の合成を行った。原料組成を変えることによる固溶体組成のコントロールを試みた。さらに合成した固溶体粉末を用いてペースト電極を作製して光電気化学特性の評価を行った。

Fig. 2 に、原料比 GaCl₃ : InCl₃ : LiNH₂ = 0.5 : 0.5 : 12 で合成した粉末の XRD パターンを示す。JCPDS データにおける六方晶 GaN および InN の代表的な 3 本の回折位置 (100, 002, 101) の間にそれぞれ 2 本の回折ピークが観測され、In 過剰の固溶体と Ga 過剰の固溶体が生成していると考えられた。結晶面間隔を求め、Vegard 則を用いてこれらの In_xGa_{1-x}N 固溶体の組成を決定したところ、それぞれ x = 0.95、x = 0.05 と見積もられた。2 種類の固溶体が生成した原因としては、GaN、InN の格子定数の差が大きいため固溶体生成が阻害されたため、あるいは原料の GaCl₃ と InCl₃ の混合が不十分なためではないかと考えら

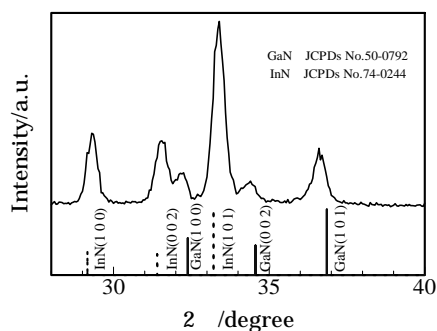


Fig. 2 合成粉末の XRD パターン

原料比 GaCl₃ : InCl₃ : LiNH₂ = 0.5 : 0.5 : 12

れる。合成した粉末を用いてペースト膜を作製し、断続光照射下における電流 - 電位測定を行った結果を Fig. 3 に示す。光源には超高压水銀ランプを用いた。紫外光 (λ = 300 ~ 400 nm) および可視光 (λ > 420 nm) 照射下において、+0.4 V vs. SCE においてそれぞれ 0.1 mA/cm²、0.02 mA/cm² のアノード光電流が観測され、n 型の半導体の挙動を示すことがわかった。組成 x = 0.05 および x = 0.95 からそれぞれのバンドギャップを求めると 3.3 eV と 0.79 eV となり、それぞれが紫外光と可視

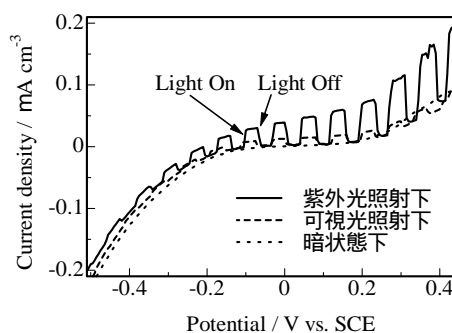


Fig.3 ペースト電極の光電流-電位特性

原料比 GaCl₃ : InCl₃ : LiNH₂ = 0.5 : 0.5 : 12

光に応答したものと考えられる。

固体窒素源として LiNH₂ を用い GaCl₃、InCl₃ と反応させることによって窒素雰囲気、500 以下という温和な条件下における In_xGa_{1-x}N 固溶体の合成に成功した。生成物は In 過剰、Ga 過剰の固溶体の混合物となり原料粉末の混合状態が合成には重要であることがわかった。得られた粉末を用いてペースト電極を作製し光電気化学特性を測定したところアノード光電流が観測され、n 型の挙動を示すことがわかった。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 14 件)

佐野達哉, 萬関一広, 杉浦隆, 固体窒素源を用いる GaN 合成と光電気化学特性, 電気化学会第 82 回大会, 2015 年 3 月 15 日, 横浜国立大学(神奈川県横浜市)

杉浦隆, 仲拓也, 萬関一広, 固体窒素源を用いた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 固溶体の合成と光電気化学特性評価, 第 21 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 2014 年 12 月 12 日, 東京大学(東京都・目黒区)

仲拓也, 萬関一広, 杉浦隆, 固体窒素源を用いた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 固溶体の合成と光電気化学特性, 第 45 回中化連秋季大会, 2014 年 11 月 30 日, 中部大学(愛知県・春日井市)

Takashi Sugiura, Soichiro Ban, Takuya Naka, Kousuke Kawade and Kazuhiro Manseki, Synthesis of nitride semiconductors by the use of solid nitrogen sources and those photoelectrochemical properties, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis, 2014 年 11 月 25 日, 淡路夢舞台国際会議場(兵庫県・淡路市)

川出康介, 坂聡一郎, 萬関一広, 杉浦隆, 固体窒素源を用いた GaN:ZnO 固溶体の合成と光電気化学特性, 2014 年東海地区ヤングエレクトロケミスト研究会, 2014 年 9 月 12 日, 信州大学(長野県・長野市)

仲拓也, 萬関一広, 杉浦隆, 固体窒素源を用いた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 固溶体の合成と光電気化学特性評価, 第 33 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 2014 年 7 月 18 日, 東京理科大学(東京都・葛飾区)

川出康介, 近藤大貴, 萬関一広, 杉浦隆, 固相反応を利用した GaN:ZnO 固溶体の合成とその光電気化学特性評価, 電気化学会第 81 回大会, 2014 年 3 月 29 日, 関西大学(大阪府・吹田市)

川出康介, 萬関一広, 杉浦隆, 固体窒素源で合成した GaN:ZnO 固溶体の構造解析と光電気化学的特性, 第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013 年 11 月 2 日, 静岡大学(静岡県浜松市)

川出康介, 萬関一広, 杉浦隆, 固体窒素源を用いる GaN:ZnO 固溶体の合成と光電気化学的特性評価, 第 24 回東海地区光電気化学研究会, 岐阜大学(岐阜県・岐阜市)

川出康介, 萬関一広, 杉浦隆, 固体窒素源を用いる GaN:ZnO 固溶体の合成と光電気化学的特性評価, 第 32 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 2013 年 6 月 14 日, 東京工業大学(東京都・目黒区)

川出康介, 萬関一広, 杉浦隆, 固体窒素源を用いた GaN:ZnO 固溶体光触媒の合成とその光電気化学特性評価, 電気化学会第 80 回大会, 2013 年 3 月 29 日, 東北大学(宮城県・仙台市)

杉浦隆, 固体窒素源を用いた窒化物光触媒の新規合成法の開発, 人工光合成第一回シンポジウム, 2012 年 12 月 18 日, 東京工業大学(東京都・目黒区)

杉浦隆, 川出康介, 田辺将隼, 固体窒素源を用いた窒化物半導体の合成とその応用, 第 19 回シンポジウム「光触媒の最近の展開」, 2012 年 12 月 10 日, 東京大学(東京都・目黒区)

杉浦隆, 川出康介, 田辺将隼, 固体窒素源を用いた GaN-ZnO 固溶体粉末の合成と光電気化学的評価, 第 31 回固体表面・光化学討論会, 2012 年 11 月 22 日, 大阪大学(大阪府・吹田市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉浦隆 (SUGIURA, Takashi)

岐阜大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号: 40171144

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: