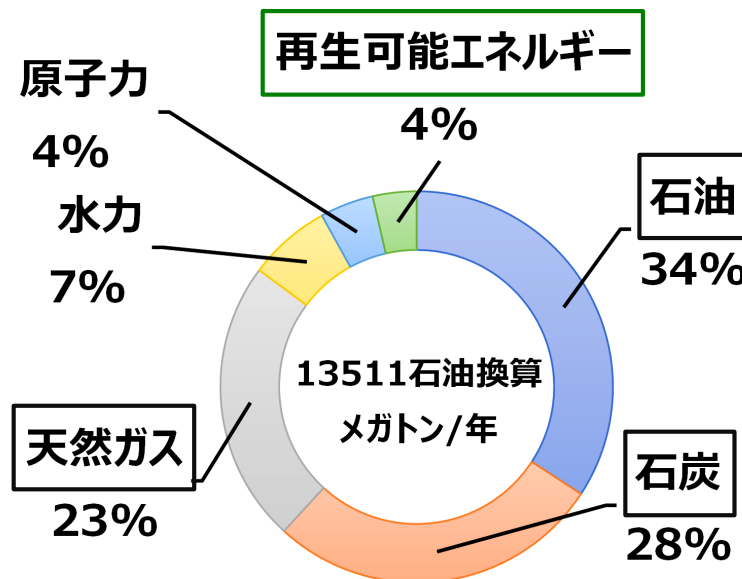
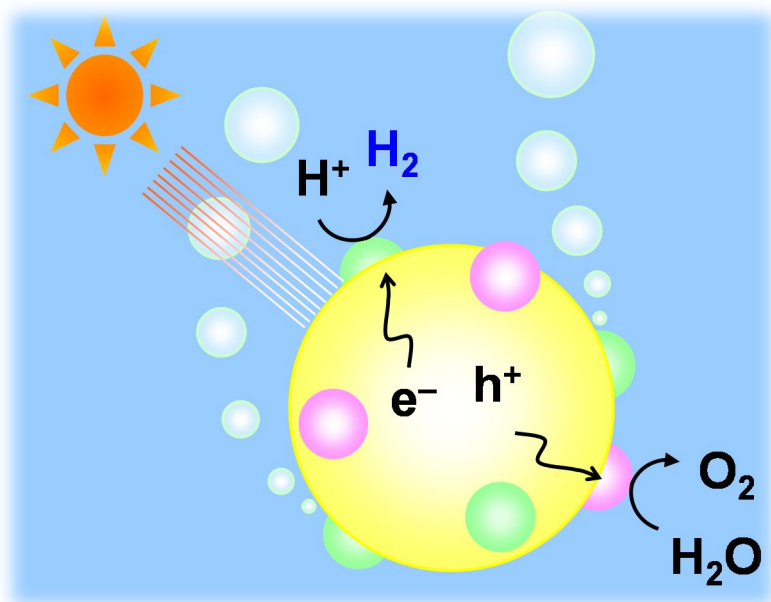


ソーラー水素製造の光触媒に！ 長波長可視光に応答する 酸窒化物の製造

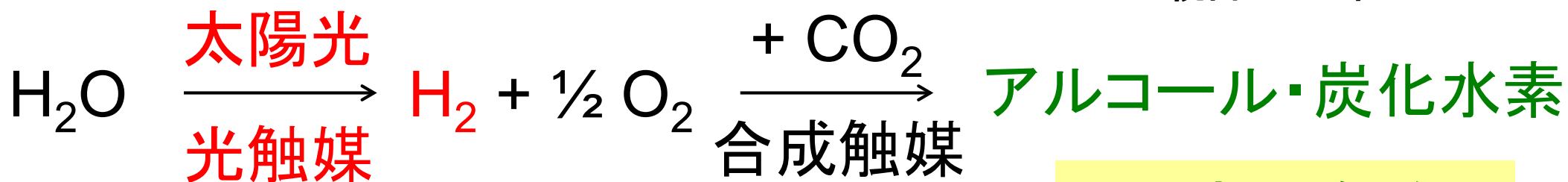
信州大学 先鋭領域融合研究群
先鋭材料研究所
准教授 久富 隆史

2022年8月4日

光触媒によるソーラー水素製造



BP統計2018年



再生可能な
資源・燃料！

水分解用光触媒パネル(100 m²)



Nishiyama *et al.*, *Nature* **2021**, 598, 304.

様々な光触媒材料



酸化物

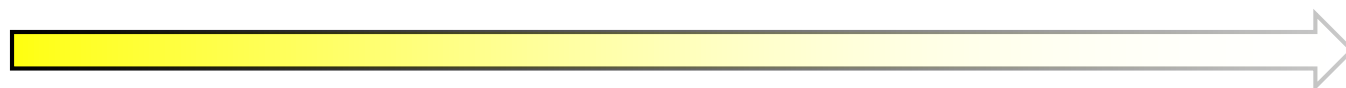


紫外光

可視光 (~500 nm)

可視光 (~600、700 nm)

モデル系



実用系

科学的・社会的意義
合成・活性化の難しさ

従来技術とその問題点

GaN-ZnO固溶体 (GaN:ZnO)

- 可視光照射下で高い水分解活性
外部量子効率*: 5.1% (410 nm)
- ZnO固溶量の増加に伴い吸収端波長が
長波長化

Maeda et al. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 612.

従来技術では結晶性(量子効率)と
ZnO濃度(可視光吸収)の両立は困難

外部量子効率: 照射光子数に対する反応に使われた光子数の割合

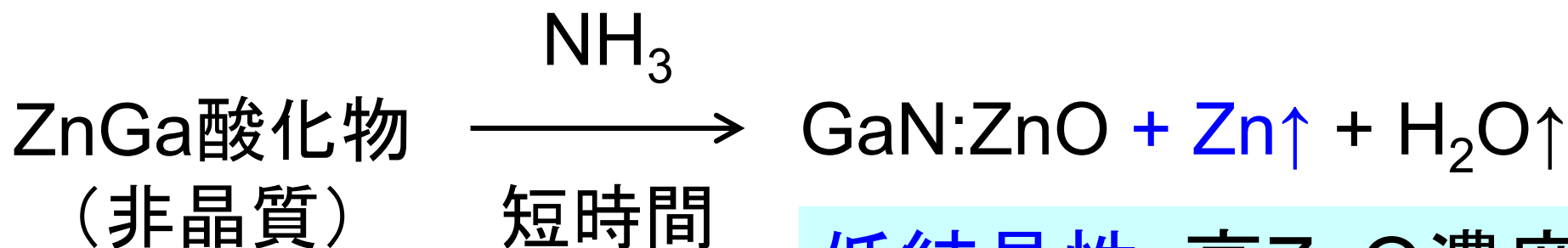
従来技術とその問題点

GaN-ZnO固溶体 (GaN:ZnO)



高結晶性・低ZnO濃度

Maeda et al. Chem. Mater. 2010, 22, 612.



低結晶性・高ZnO濃度

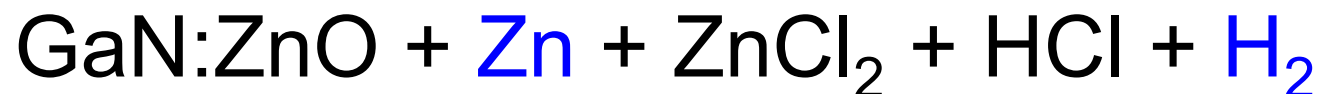
Wu et al. Dalton Trans. 2017, 46, 2643.

従来技術とその問題点

GaN-ZnO固溶体 (GaN:ZnO)



→
封管加熱

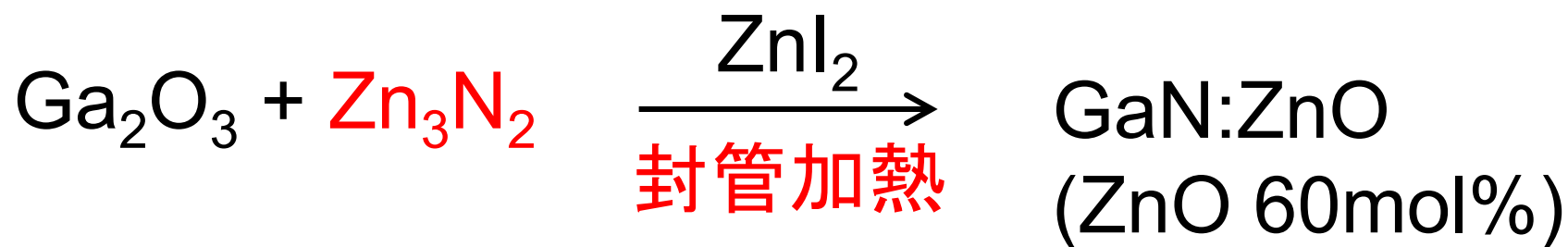


高結晶性・高ZnO濃度

還元作用・爆発性

中国特許：一种含氮化合物的制备方法、CN 110255511 A

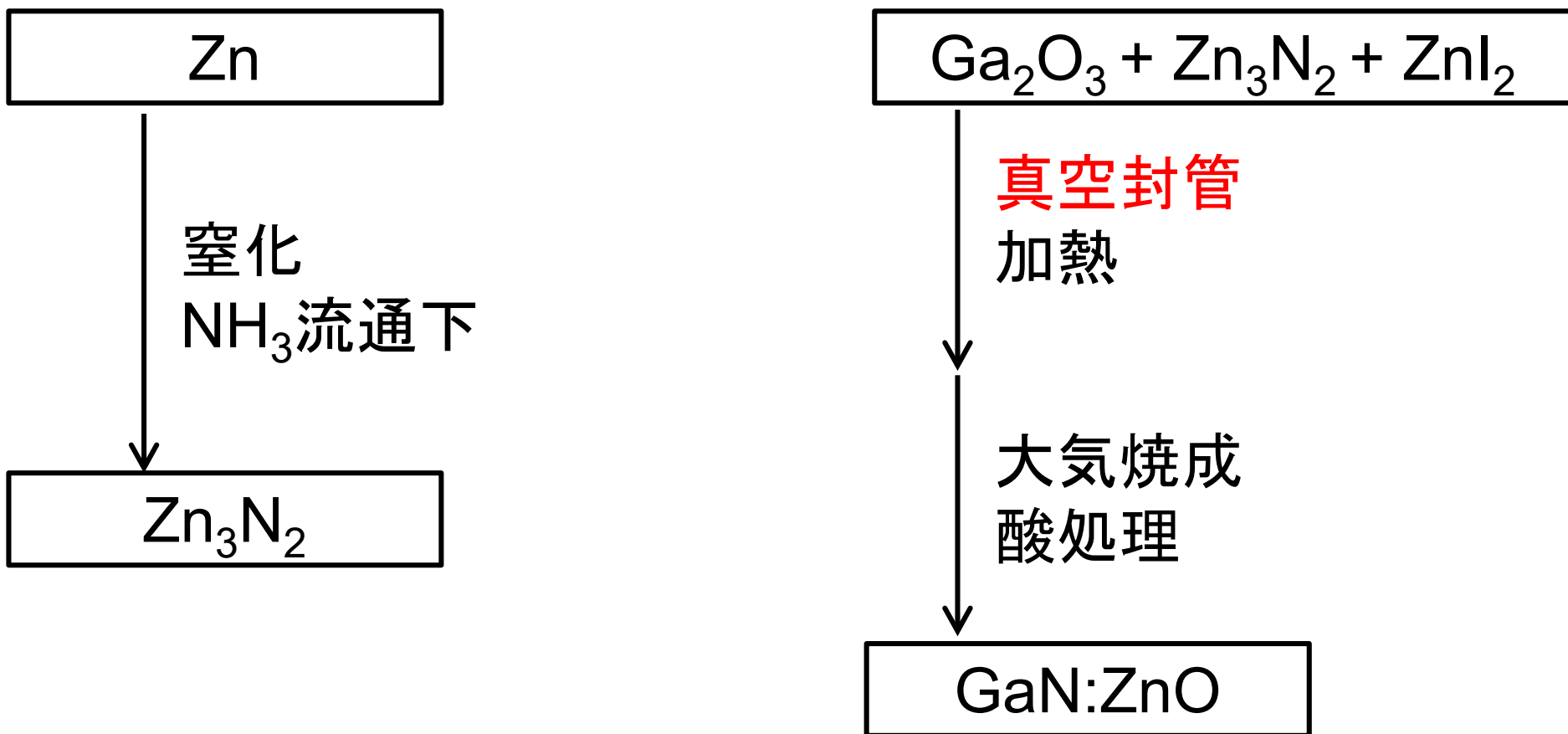
新技術の特徴・従来技術との比較



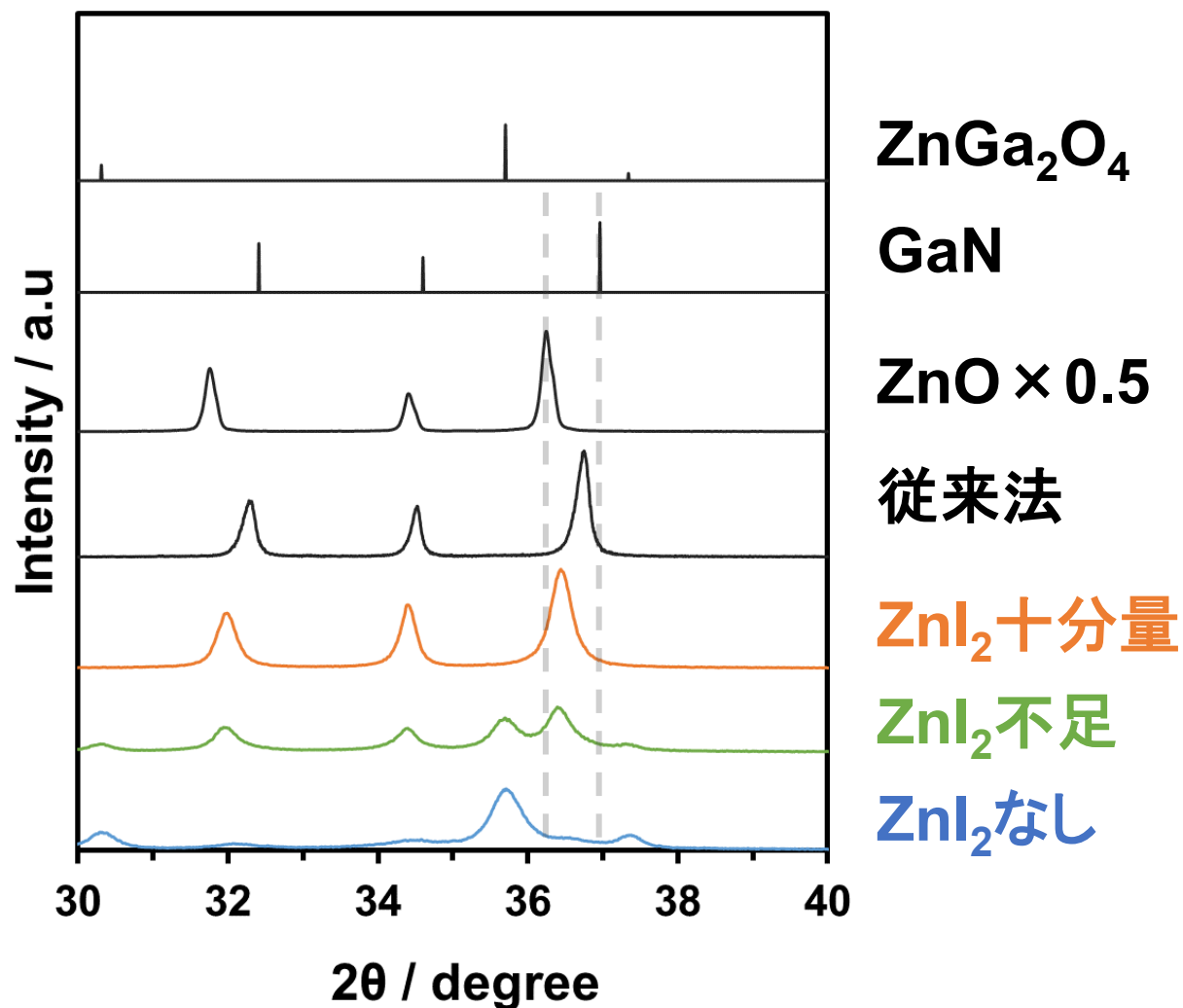
水素非含有固体窒素源を利用した
真空封管(閉鎖系)内での酸窒化物材料合成

- 結晶化不良、ZnO成分揮発、還元的分解、爆発性ガス発生を防止
- 高結晶性・高ZnO含有量(長波長光吸収)のGaN:ZnOのグラムスケール合成が可能

GaN:ZnOの新規合成法

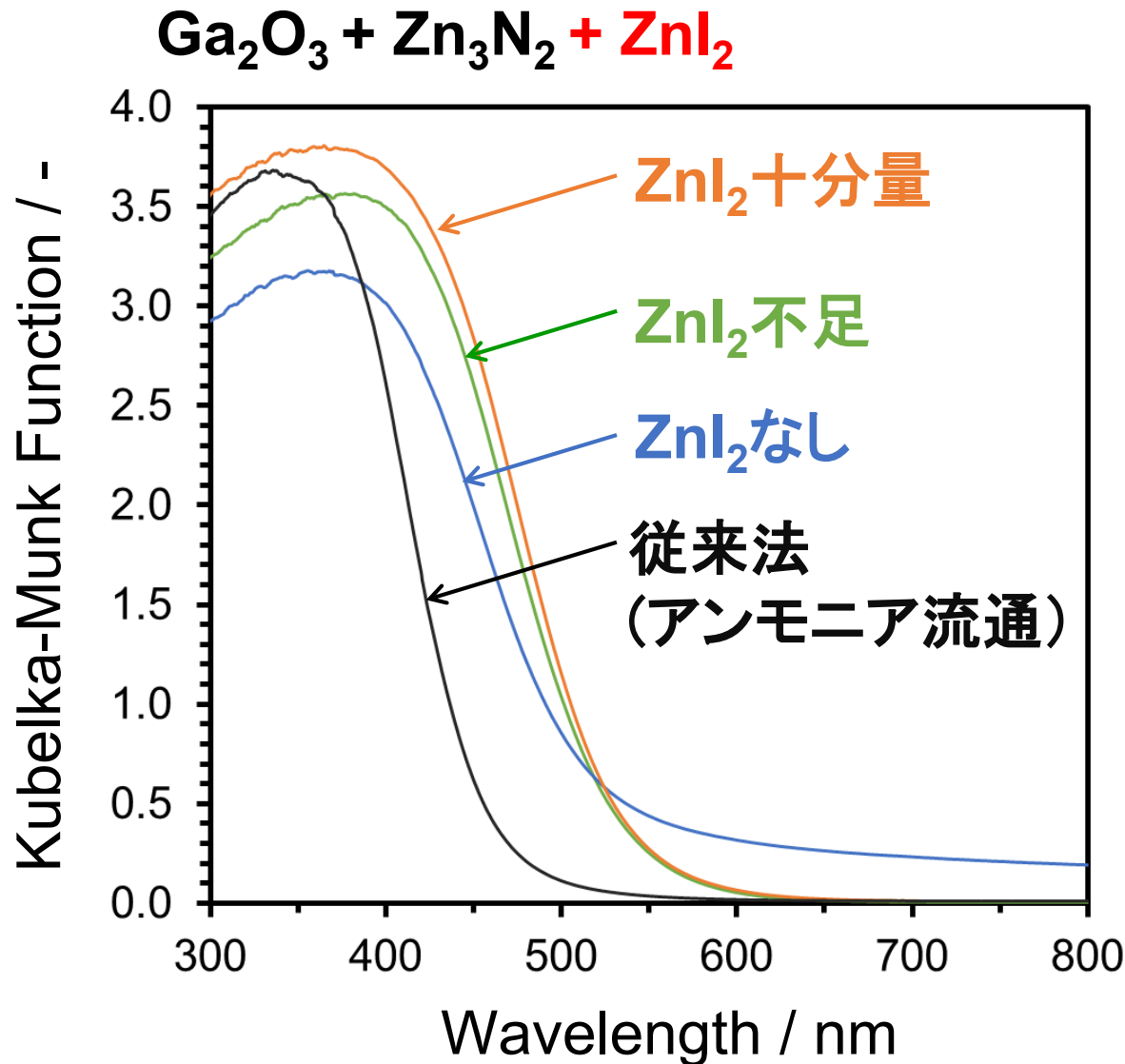


GaN:ZnOのXRDパターン



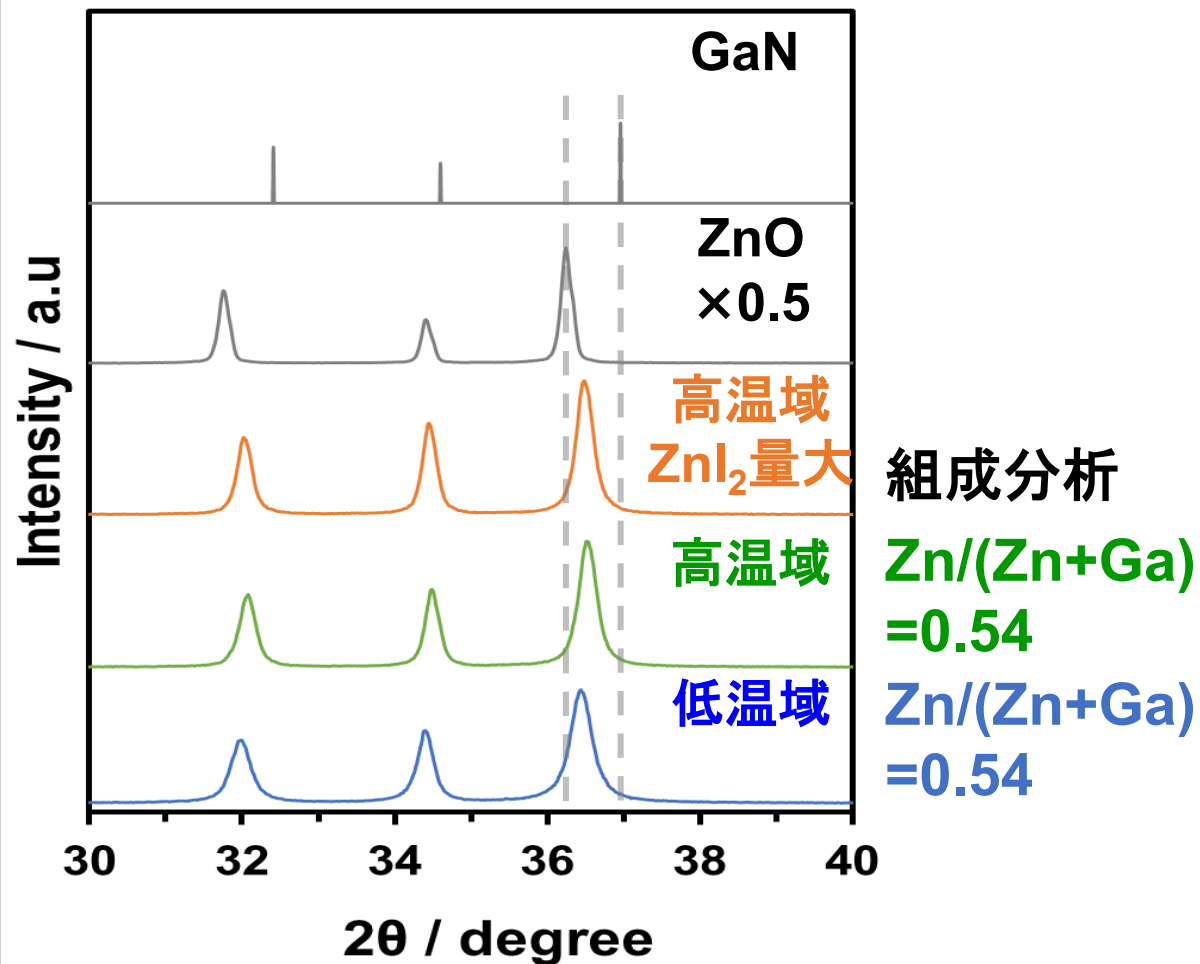
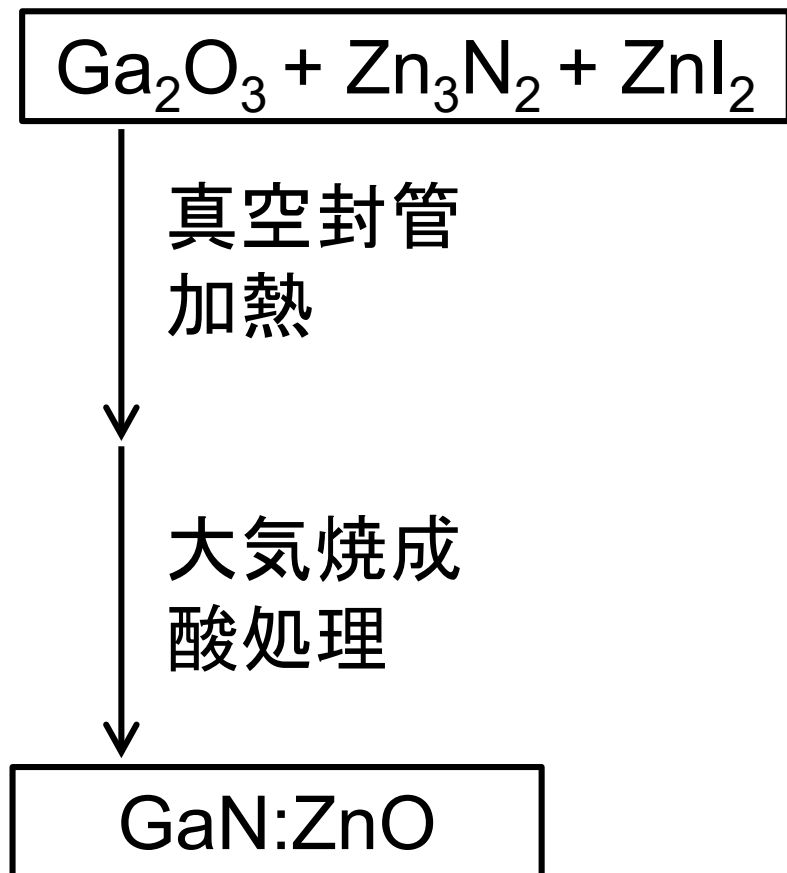
十分量の
 ZnI_2 存在下で
GaN:ZnOが生成

GaN:ZnOの拡散反射スペクトル



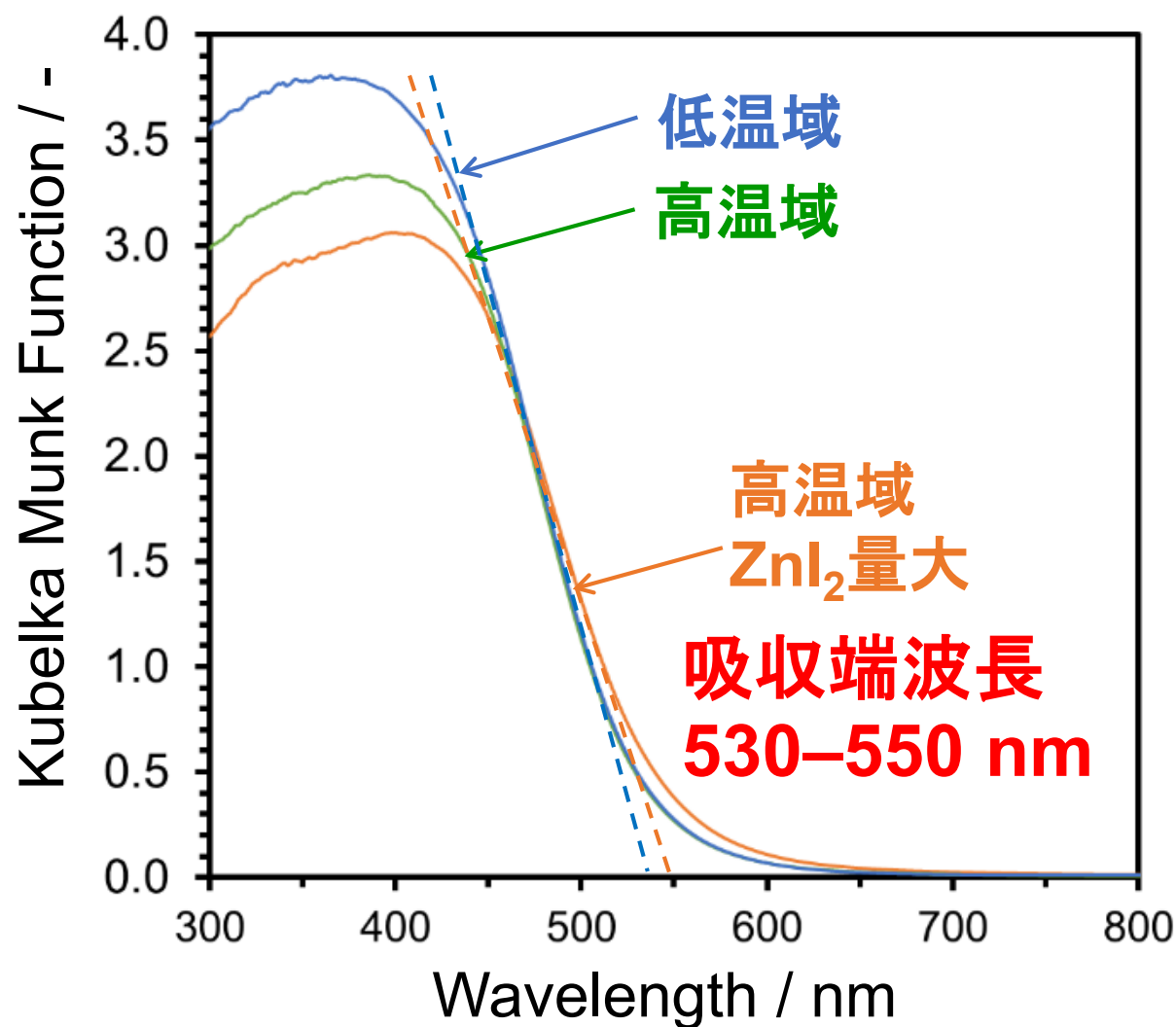
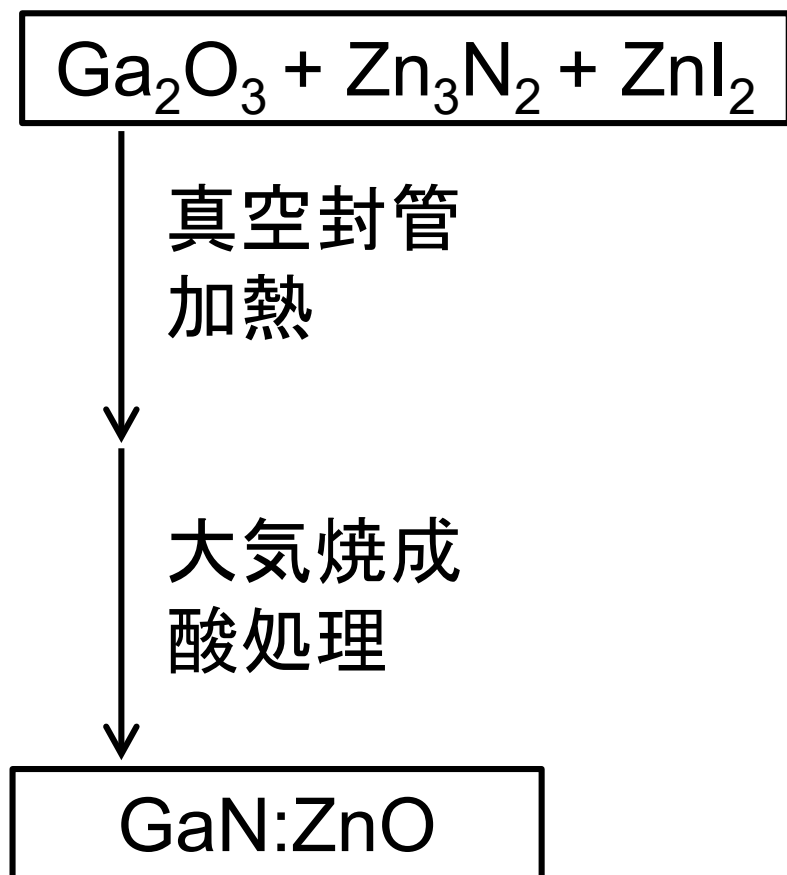
従来法よりも
長波長域まで
光吸収

GaN:ZnOの合成温度・ZnI₂量の効果

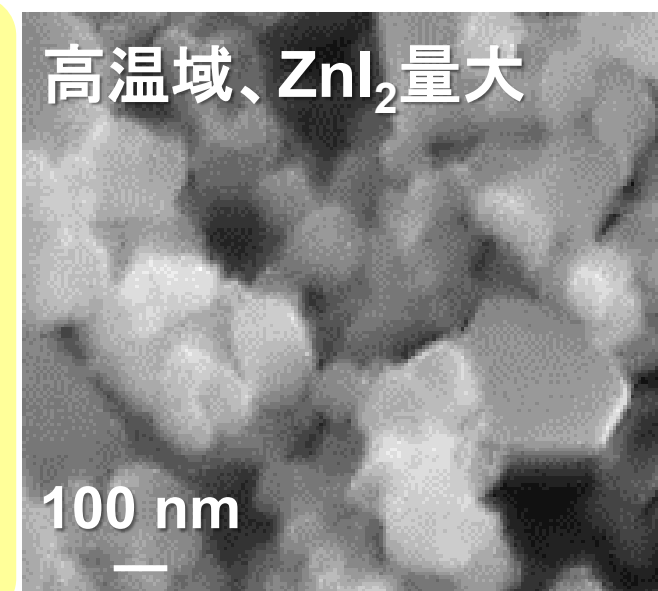
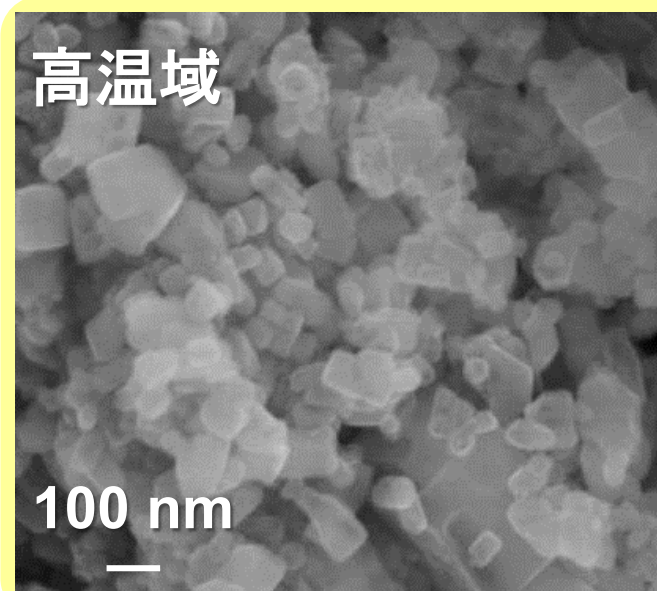
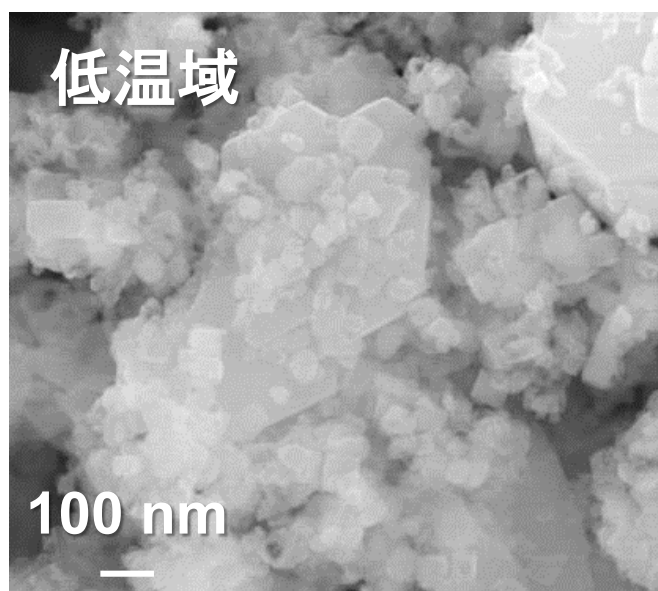
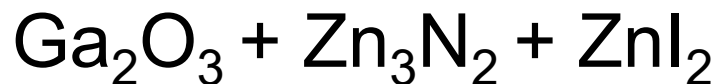


高温での加熱で結晶性向上

GaN:ZnOの合成温度・ZnI₂量の効果



GaN:ZnOの合成温度・ZnI₂量の効果



→ 粒成長

GaN:ZnOのバルク重量分析

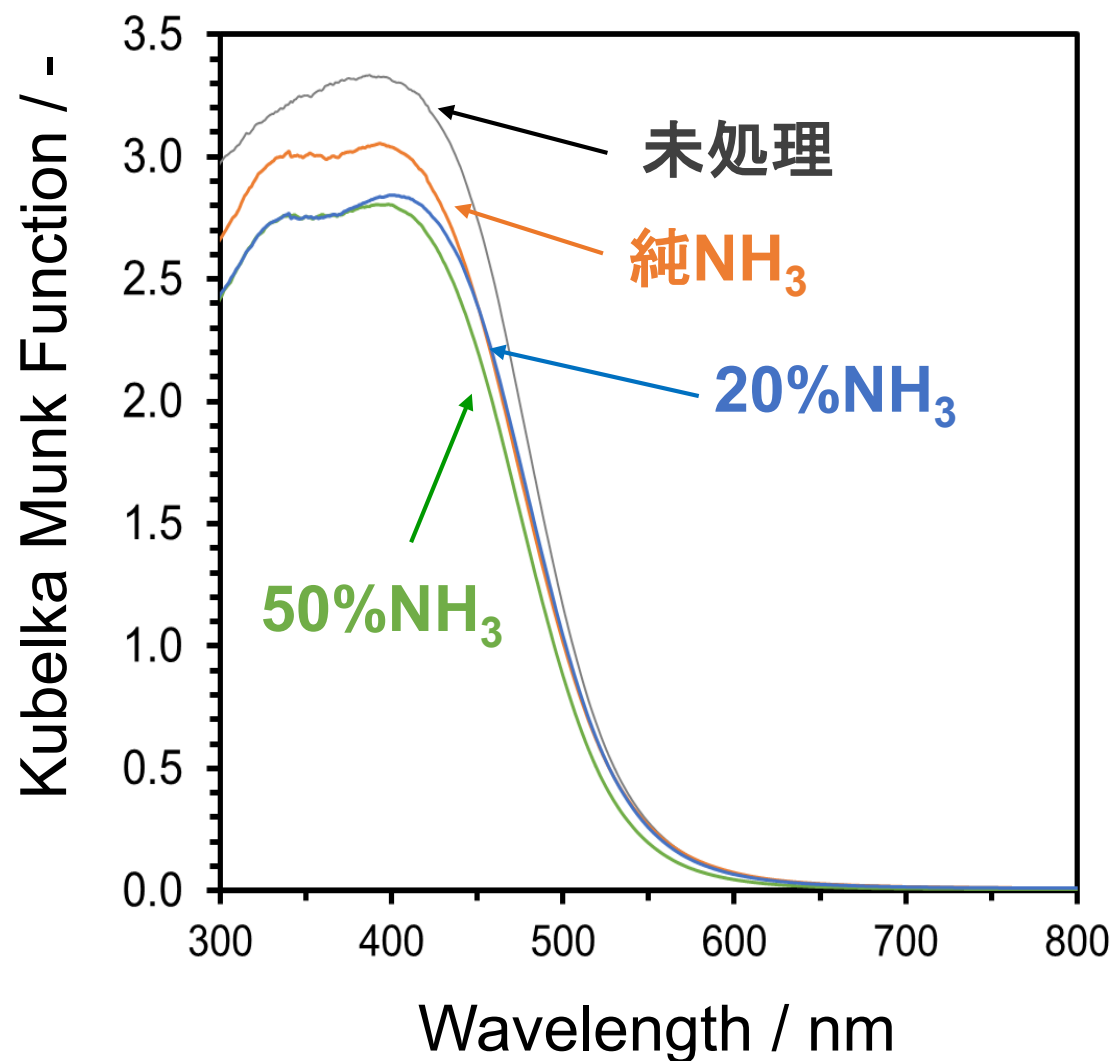
試料	組成
仕込み	$\text{Ga}_{0.40}\text{Zn}_{0.60}\text{N}_{0.40}\text{O}_{0.60}$
分析値	$\text{Ga}_{0.42}\text{Zn}_{0.58}\text{N}_{0.42}\text{O}_{0.63}$

概ね量論組成

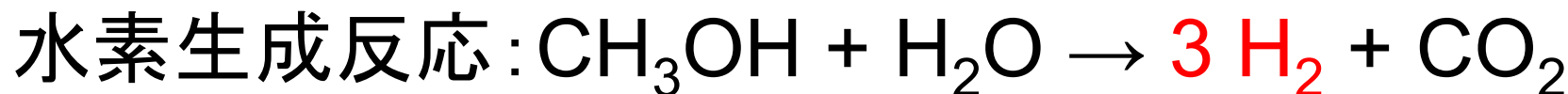
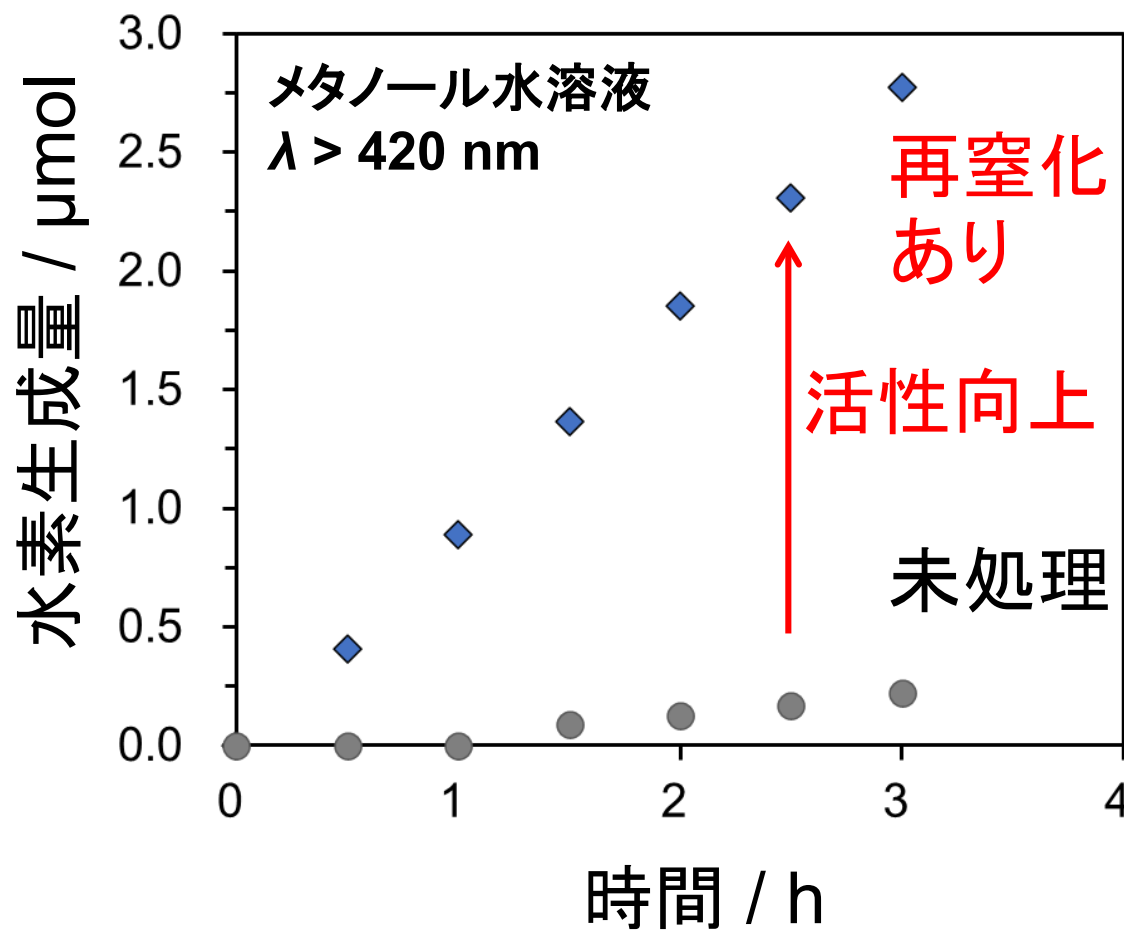
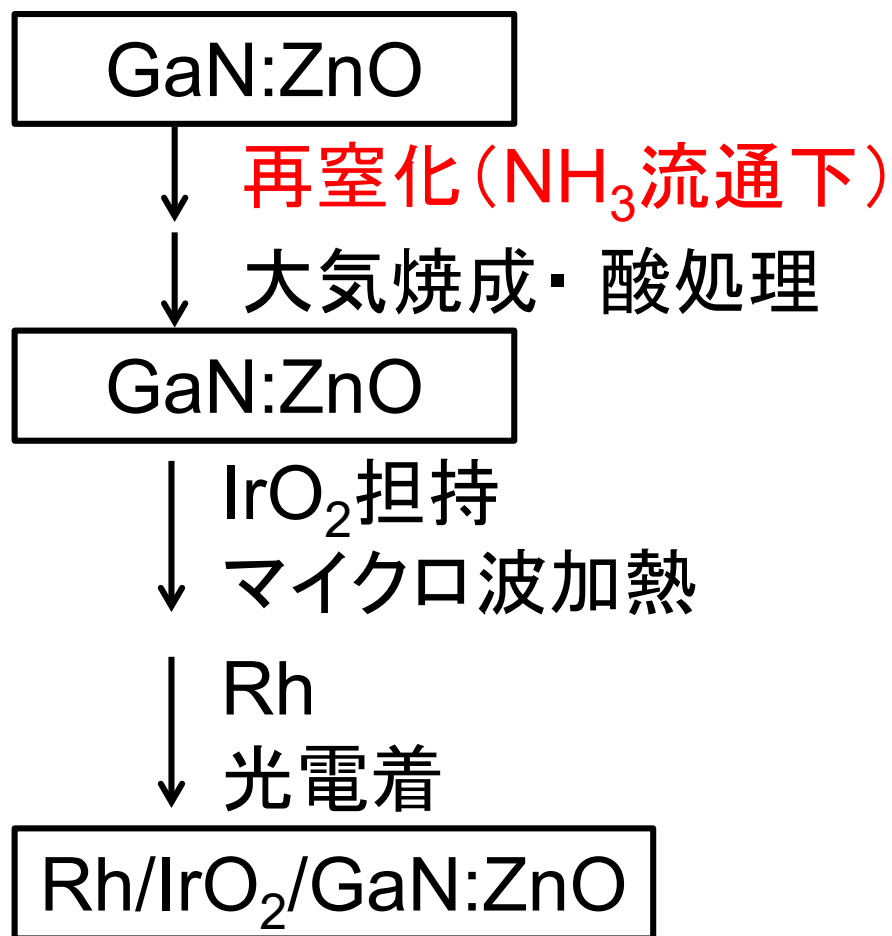
GaN:ZnOの再窒化処理



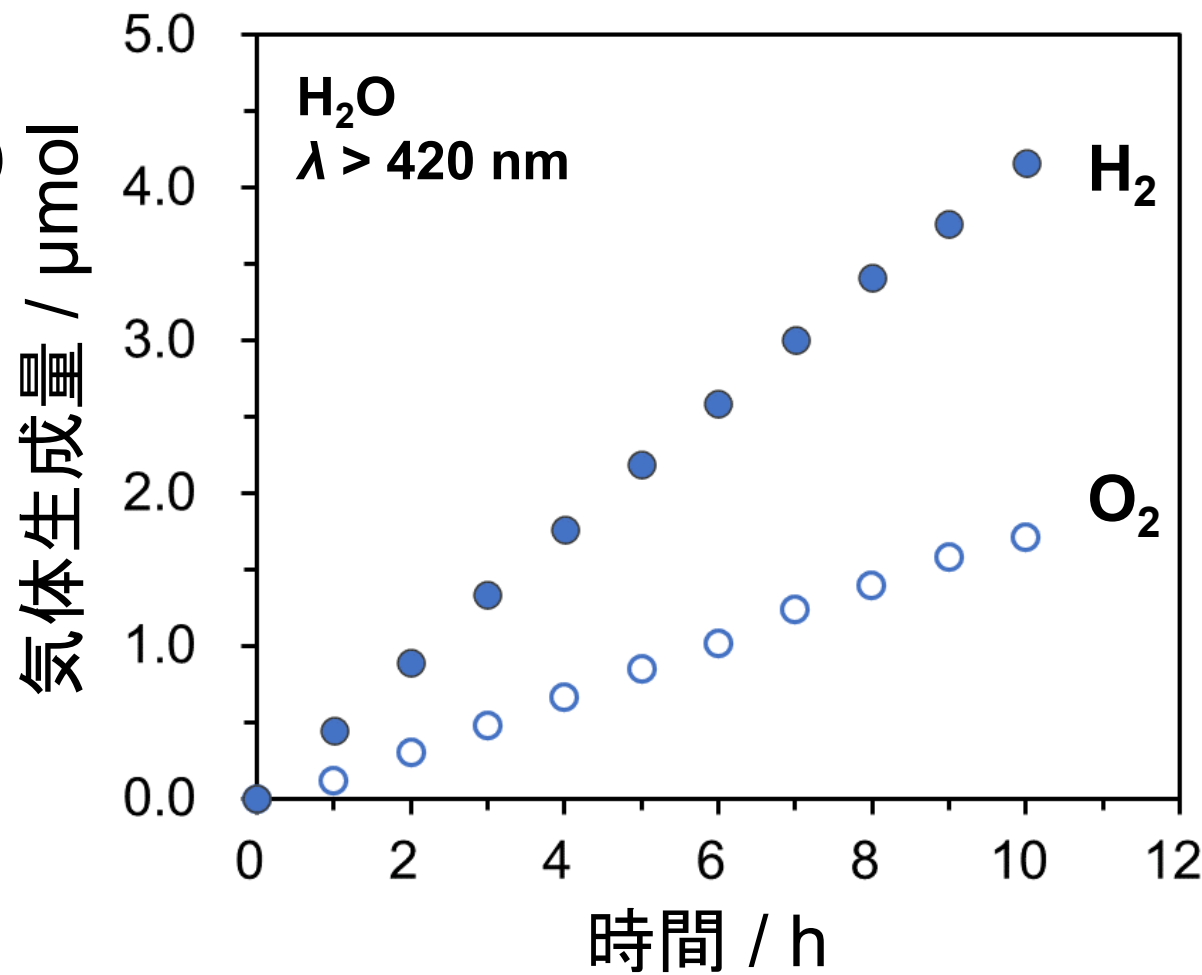
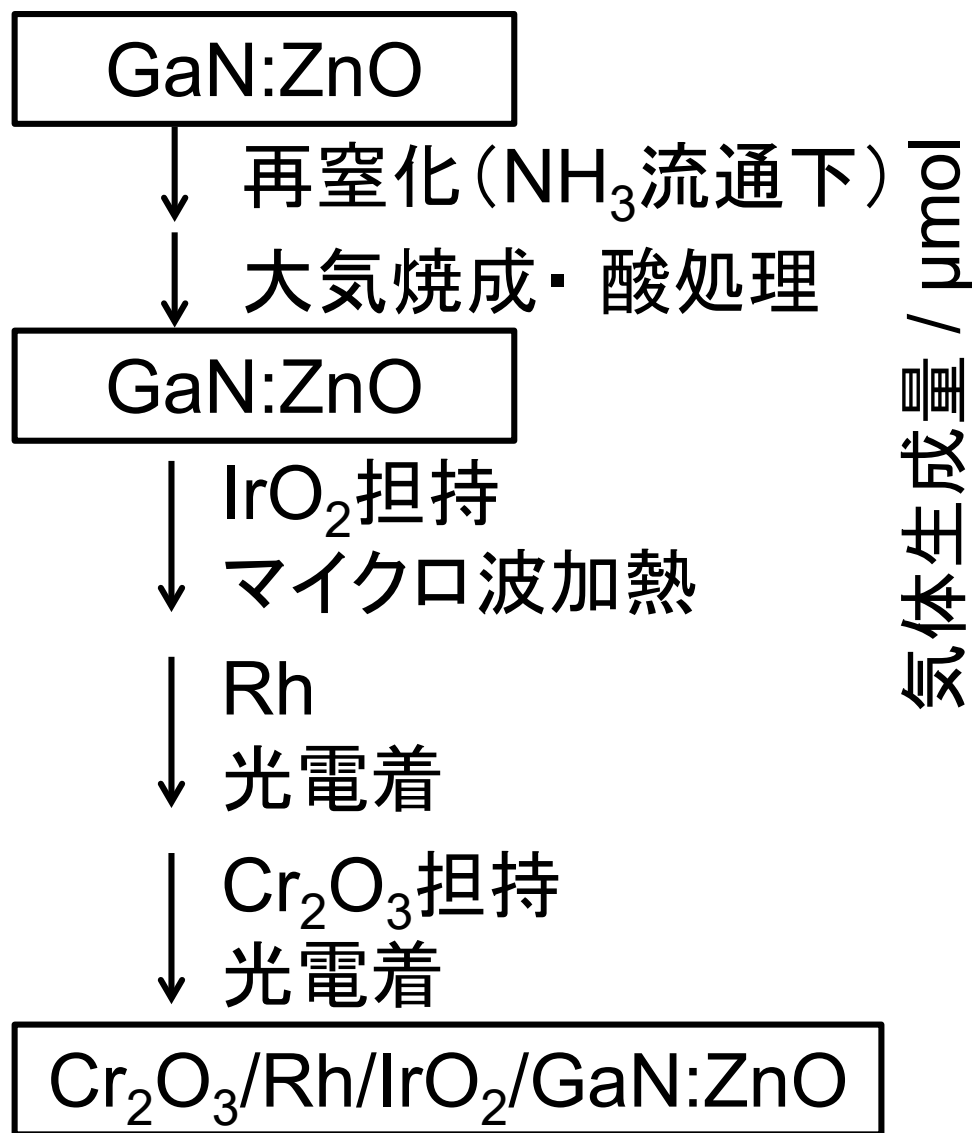
光吸収特性に
影響なし



GaN:ZnOの再窒化処理

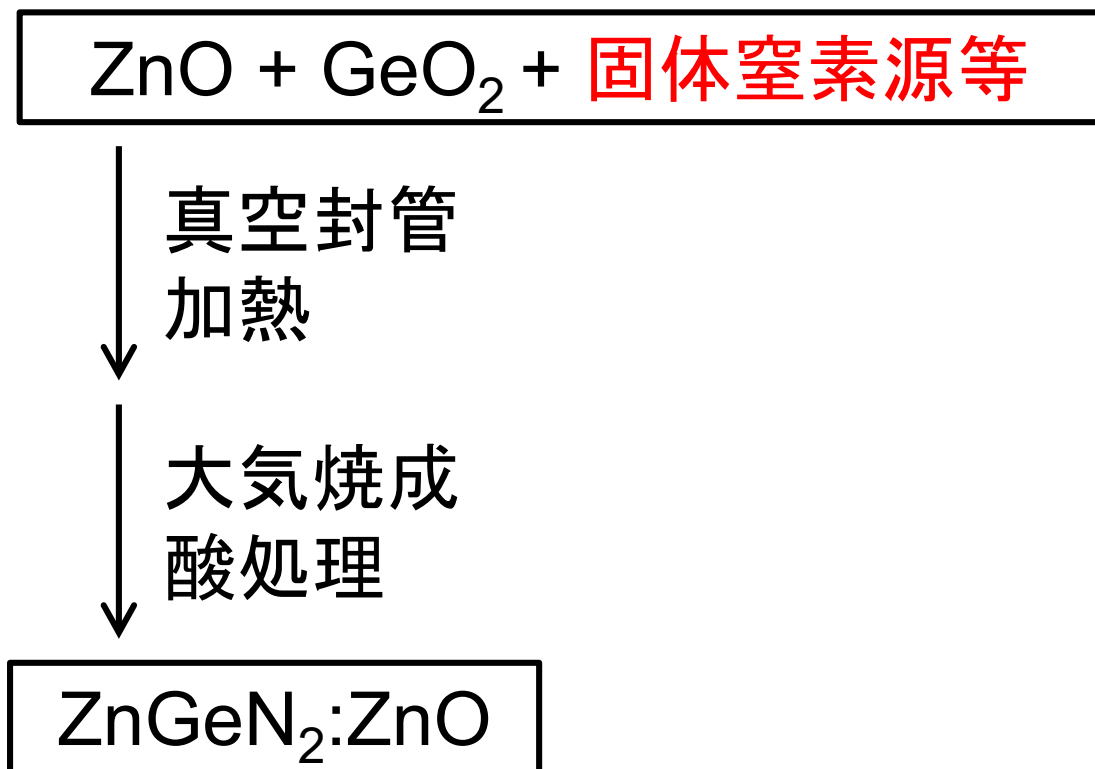


GaN:ZnOへの助触媒担持と水分解活性



可視光水分解に活性

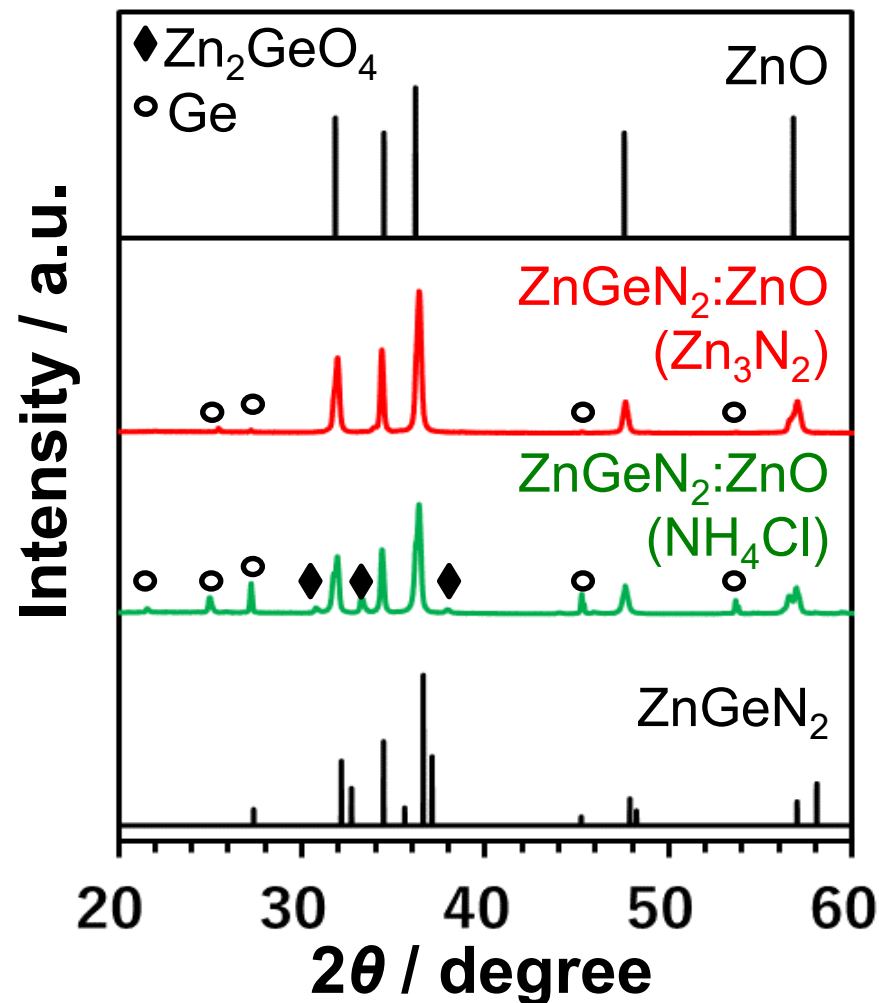
ZnGeN₂:ZnOの合成



固体窒素源等:

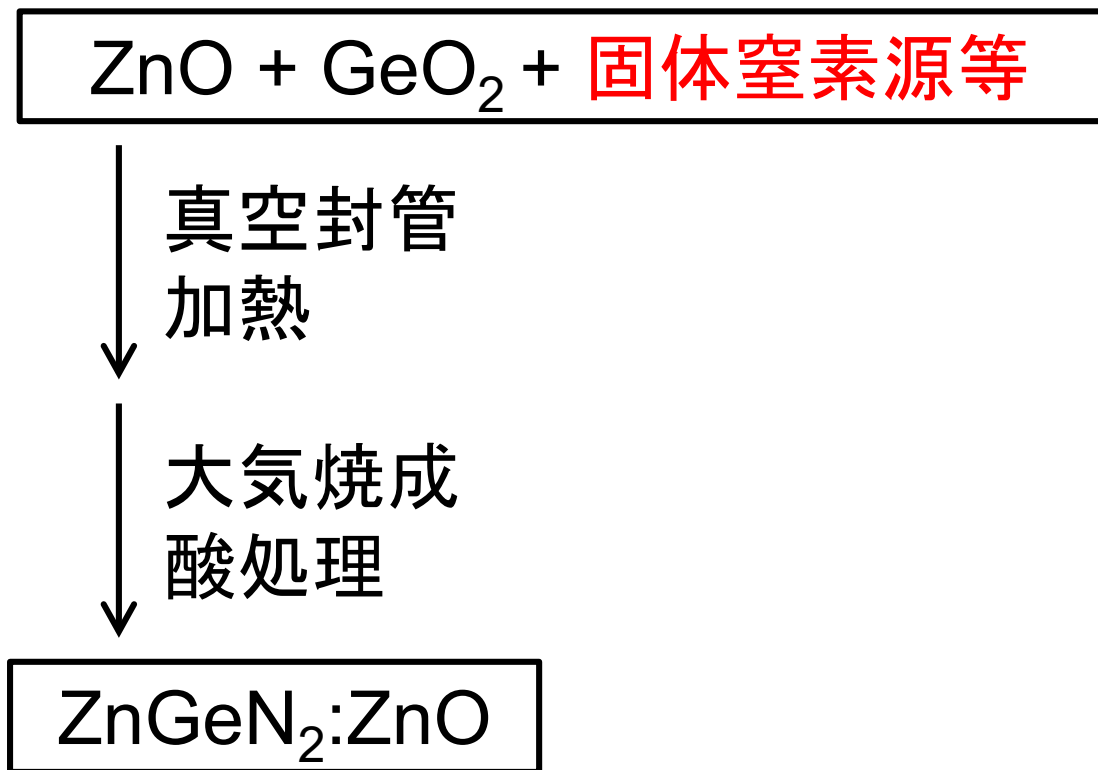
Zn₃N₂+ZnCl₂ (本技術)

NH₄Cl+Zn (従来技術)



不純物量が減少

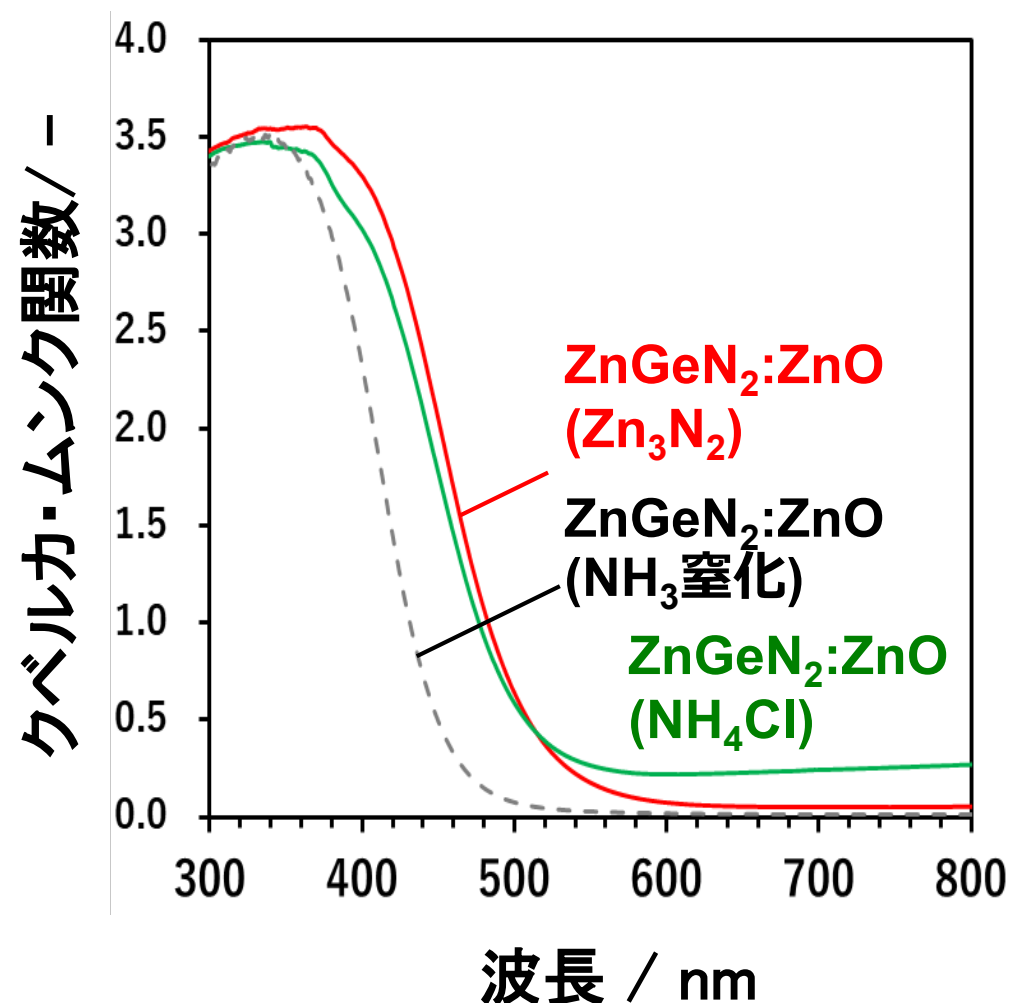
ZnGeN₂:ZnOの合成



固体窒素源等:

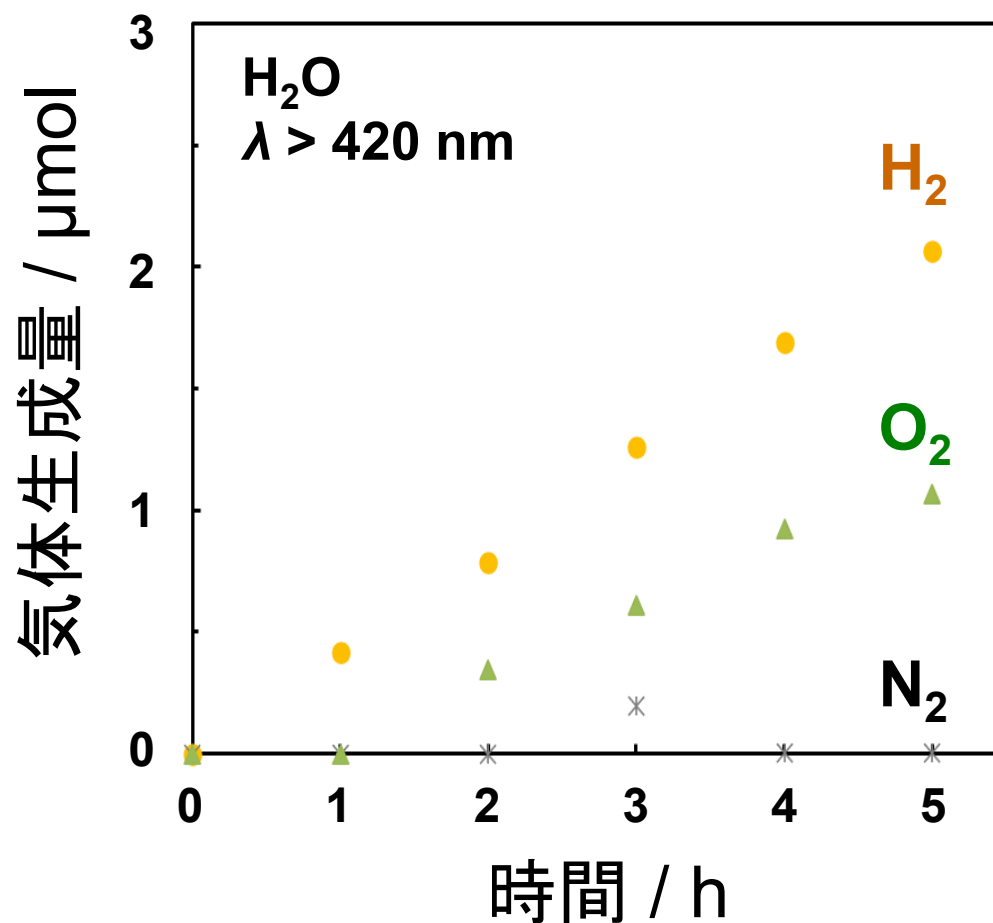
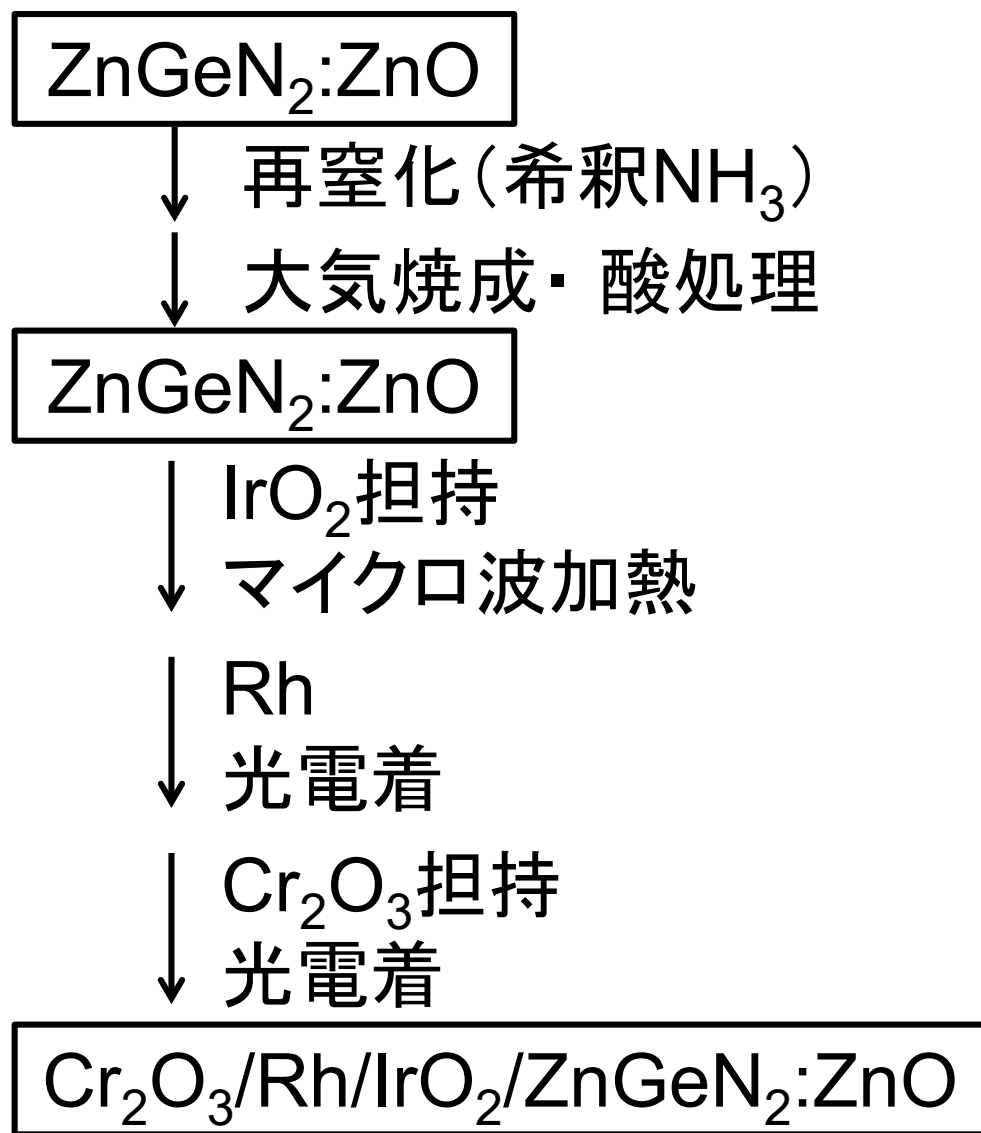
Zn₃N₂+ZnCl₂ (本技術)

NH₄Cl+Zn (従来技術)



長波長吸収・不純物減少

ZnGeN₂:ZnOへの助触媒担持と水分解活性



可視光水分解に活性

新技術の特徴・想定される用途

- ✓ 可視光で水から水素と酸素を生成する光触媒とその製法
(長波長光応答型Ga₂N:ZnO、ZnGeN₂:ZnO、...)
- ✓ 可視光水分解反応による水素製造技術

技術開発



応用展開

- ソーラー水素製造の高効率化
- 水素価格の実用水準までの低減
- 新規素材開発、蛍光体・顔料等への応用

実用化に向けた課題

- 反応効率(量子効率)の飛躍的な向上
 - 吸収端波長のさらなる長波長化
 - 助触媒/光触媒の量産化
- 助触媒/光触媒調製・水分解活性の相関の継続的な検討と技術開発

社会実装には革命的なソーラー水素製造システム・プロセスの開発が必要
(例:NEDOグリーン・イノベーション基金事業)

企業への期待

- 水分解用光触媒の高性能化は、半導体粉末の分析・解析により加速されうる。
- 助触媒/光触媒の量産化は、出発原料供給体制の拡充、合成・調製システム開発により実現しうる。
- 太陽エネルギー変換技術への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。
- 半導体粉末材料の分析技術（光応答性、接合特性、時間・空間分解能）を持つ企業との共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 酸窒化物の製造方法、
光触媒の製造方法及び
水素の製造方法
- 出願番号 : 特願2022-035531
- 出願人 : 信州大学
- 発明者 : 久富 隆史、堂免 一成、
藤 鎮遠、岩佐 捺伽

産学連携の経歴

- 2020年- JSTさきがけ事業に採択
- 2022年3月 特許出願(特願2022-035531)
- 2022年3月- 国内化学系企業と共同研究実施

お問い合わせ先

株式会社信州TLO 

T E L 0268-25-5181

F A X 0268-25-5188

e-mail info@shinshu-tlo.co.jp