



## 真空封管法を利用した 酸窒化物光触媒の合成

信州大学 久富隆史

筆者は2004年4月に東京大学堂免研究室に卒研生として配属された。ちょうど、堂免教授が東京工業大学から異動した直後のことである。本稿の読者はよくご存じであろうが、堂免教授は2000年ごろから、世界に先駆けて酸窒化物等の可視光応答性水分解光触媒の開発に注力していた[1]。しかし、設立当初の東大研究室は更地も同然であり、酸窒化物の合成に必要な設備は6月上旬ようやく稼働し始めた。あいにく、筆者が合成していた試料は全く光触媒活性を示さず、卒業論文の題目には「光触媒」という言葉すら入らなかった。それでも、白色の原料粉末がカラフルな酸窒化物粉末に変化する様子は新鮮で、当時の筆者は時間を惜しんで日々酸窒化物材料を合成していた。そのような経緯もあって、筆者には酸窒化物材料はアンモニア流通下での熱窒化反応により合成するものという固定観念があった。

実際、窒化物イオンを酸窒化物に取り込ませるのは難しく、酸窒化物合成における窒素源としては、ほどほどの温度で熱分解して活性な窒素種をその場で生成させるアンモニア気流が使われることが多い。それ以外の窒素源としては、金属(酸)窒化物[2, 3]、金属カルボジイミド[4]、窒化炭素[5]、尿素[6]などが用いられたことがあるが、生成した酸窒化物の水分解活性を研究した例は多くはないようである。

2022年になり、上海科学技術大学の馬博士らのグループから、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ を真空封管中で加熱することで、可視光水分解反応に活性な $\text{GaN}$ と $\text{ZnO}$ の固溶体( $\text{GaN}:\text{ZnO}$ )が合成できることが報告された[7]。この合成法の特徴として、真空封管という閉鎖系内を用いるために組成の制御性が高いことがあげられる。そのため、 $\text{GaN}:\text{ZnO}$ の結晶性向上のために高温で長時

間加熱しても、 $\text{ZnO}$ の還元・揮発に伴う $\text{ZnO}$ 濃度の低下が起こりにくい。しかし、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の熱分解により高圧の水素が封管内に生じる可能性があるため、 $\text{GaN}:\text{ZnO}$ をグラムスケールで合成することは困難である。

そこで筆者は、新たな $\text{GaN}:\text{ZnO}$ 合成用の固体窒素源として $\text{Zn}_3\text{N}_2$ (筆者が学生時代に合成していた光触媒にならない材料の一つ)を検討した。その結果、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{Zn}_3\text{N}_2$ を $\text{ZnX}_2$ ( $\text{X}$ はハロゲン)存在下、真空封管中で加熱することで、波長600 nm近くまでの可視光を吸収する $\text{GaN}:\text{ZnO}$ が得られることを見出した(図1)[8]。典型的な組成は $\text{Ga}_{0.42}\text{Zn}_{0.58}\text{N}_{0.42}\text{O}_{0.63}$ であり、バルク元素分析レベルでは窒素欠損のない $\text{GaN}:\text{ZnO}$ が得られていた。現状、この方法で得られた $\text{GaN}:\text{ZnO}$ の水分解活性は低い。しかし、 $\text{GaN}:\text{ZnO}$ が可視光水分解光触媒の開発を牽引してきた経緯を知る身としては、実用的なグリーン水素製造が可能になるレベルまで高活性化できると期待せざるを得ない。今後の研究の進展に注目である。

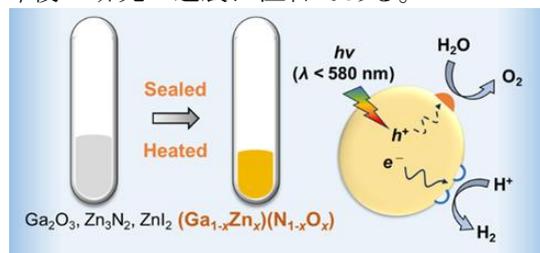


図1.  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ を固体窒素源とする $\text{GaN}:\text{ZnO}$ の合成. Reprinted with permission from ref. [8]. © Copyright © 2024, American Chemical Society.

- [1] Kudo *et al.*, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 6934. [2] Clarke *et al.*, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2664. [3] Sun *et al.*, *J. Eur. Ceram Soc.* **2014**, *34*, 4451. [4] Hosono *et al.*, *J. Alloys Compd.* **2020**, *836*, 155459. [5] Yuliati *et al.* *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4295. [6] Katagiri *et al.*, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 13953. [7] Liu *et al.*, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 14637. [8] Iwasa *et al.*, *Chem. Mater.* **2024**, doi:10.1021/acs.chemmater.3c03262.