

## 研究終了報告書

### 「電荷移動が制御された高効率可視光応答型光触媒の開発」

研究期間:2020年11月～2024年3月

研究者:久富 隆史

#### 1. 研究のねらい

粉末光触媒を利用した太陽光水分解反応は、サステイナブル水素を大規模に製造する技術として広く研究されている。紫外光応答性酸化物光触媒に関しては、近紫外光域でほぼ 100% の内部量子効率で水を水素と酸素に分解する、つまり励起された電子と正孔のほぼ全てを水分解反応に利用することが可能になっている。これは、フラックス法を応用して金属還元種の濃度の低い異方的単結晶微粒子を合成して励起電子と正孔を長寿命化するとともに、光電着法を利用して水素生成助触媒と酸素生成助触媒をサイト選択的に共担持することで電荷の分離・輸送を能動的に促進した結果であると考えられている。可視光応答性の非酸化物光触媒についても、同様の構造を有する材料を調製することができれば、太陽光照射下で水分解反応を高効率に駆動できるようになると期待される。しかし、粒子形態が制御された低欠陥密度の単結晶性微粒子の合成が難しいうえに、バンドギャップの狭窄に伴い反応の駆動力も低下するために、光電着法による助触媒共担持は困難であり、そのような特性は実現していない。

本研究では、酸窒化物光触媒における能動的な電子・正孔の分離輸送の促進と、それを利用した可視光水分解反応の実現・高効率化を目指す。そのために、フラックス中での粒子形成、低価数金属カチオンドーピング、構造や組成を考慮した前駆体酸化物の利用等の手法により、異なる結晶面を露出した高結晶性の酸窒化物光触媒微粒子を調製する。さらに、得られた光触媒に対して水素生成助触媒と酸素生成助触媒をサイト選択的に共担持する手法を開発する。また、種々の計測技術を応用して、酸窒化物光触媒微粒子の電荷分離・輸送特性や反応性の解明に取り組む。研究を通じて、高結晶性の異方性可視光応答型酸窒化物光触媒微粒子の調製法と、電子・正孔の分離輸送を能動的に促進して光触媒活性を効果的に引き出す助触媒共担持法の確立を目指す。これにより、可視光応答性光触媒による太陽光水分解反応のエネルギー変換率が従来に比べて大幅に向上すれば、サステイナブル水素製造の実現可能性が高まり、化石資源に依存しない社会づくりに向けた動きが加速すると期待される。

#### 2. 研究成果

##### (1) 概要

フラックス法を応用することで、異なる結晶面を露出し、光触媒として機能する高結晶性の Ta 系ペロブスカイト型酸窒化物及びウルツ鉱型酸窒化物微粒子の合成を実現した。これらの材料は吸収端波長が長波長域にあるにも関わらず、酸素生成助触媒を担持すると可視光域 (波長 420 nm) で 10% 超の外部量子効率で酸素生成反応を駆動した。Ta 系ペロブスカイト型酸窒化物は二段階励起水分解系の酸素生成光触媒としても応用可能であり、吸収端波長が 600 nm 以上の非酸化物光触媒のみを用いた可視光水分解反応の達成につながった。助触媒を担持したウルツ鉱型酸窒化物は可視光水分解反応を駆動可能であり、Co 系助触媒を酸

化的に光電着担持することで活性が向上した。Nb 系ペロブスカイト型酸窒化物に関しては、前駆体複合酸化物の構造と組成の設計により迅速な窒化が可能となり、酸素生成活性の向上を実現させた。

助触媒の共担持技術に関しては、Ta 系ペロブスカイト型酸窒化物を二段階励起水分解系に応用するには、助触媒成分の混合を抑制する必要があることを明らかにした。また、Mg ドープ BaTaO<sub>2</sub>N を用いて酸素生成助触媒の酸化的光電着担持法を確立した。これは、還元助触媒として作用する Pt の担持や電子捕捉剤として作用する酸素分子の共存により、励起電子を速やかに消費して酸化反応を促進することにより初めて実現されたものであり、助触媒担持や反応雰囲気によって能動的に電荷の分離・反応を制御した好例である。酸素生成助触媒の光電着担持により長波長応答性酸窒化物光触媒の活性が向上した例は珍しく、本研究の成果は熱分解・酸化分解しやすい狭バンドギャップ非酸化物光触媒の酸化活性を促進する新たな概念として広く応用されていく可能性がある。

一方、本研究で開発した酸窒化物光触媒の多くは、助触媒未担持では還元反応・酸化反応ともに活性が低かった。また、粒子が完全に均質ではなく形態が歪な粒子も見られた。そのため、光電着法を利用しても活性な状態の助触媒を担持できず、助触媒のサイト選択的な共担持による電荷の分離・輸送の高効率化とそれを利用した水分解活性の向上の実証という点では課題を残した。

## (2) 詳細

### テーマ①：酸窒化物光触媒材料のフラックス育成

サイト選択的助触媒の共担持を検討するにあたり、異なる結晶面を露出した酸窒化物単結晶微粒子が必要である。そこで、Ta 系ペロブスカイト型酸窒化物およびウルツ鉱型酸窒化物を中心に、フラックス法を応用した合成手法を検討した。

塩化物フラックス存在下でのアンモニア熱窒化により、凝集のない SrTaO<sub>2</sub>N 微粒子が単相で得られた。さらに、光触媒材料やフラックスの組成を最適化することで、{100}面と{110}面を露出した単結晶粒子が得られることを見出した。一方、塩化物フラックスを用いない場合には Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> が副生した。このことから、塩化物フラックスがペロブスカイト相への窒化と結晶化を促進し、かつ粒子形態の制御にも有効であることがわかった。合成された SrTaO<sub>2</sub>N は、Co 系助触媒 (CoO<sub>x</sub>) を含浸・アンモニア窒化により担持すると、可視光域 (波長 420 nm) で 15.7% と高い外部量子効率で酸素生成反応を駆動した。さらに、SrTaO<sub>2</sub>N は二段階励起水分解系の酸素生成光触媒としても応用可能であり、吸収端波長が 600 nm 以上の非酸化物光触媒のみを用いた可視光水分解反応系の創出につながった。

また、BaCO<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を RbCl フラックス存在下、アンモニア気流中で窒化することで、Mg ドープ BaTaO<sub>2</sub>N の単結晶微粒子を合成した。BaTaO<sub>2</sub>N に対して Mg を添加すると、価電子帯上端準位が貴な電位にシフトするために酸素生成活性が向上した。Mg ドープ BaTaO<sub>2</sub>N は水素生成助触媒として Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Rh を含浸・水素還元及び光電着法で、酸素生成助触媒として IrO<sub>2</sub> を吸着法で担持すると、可視光水分解反応を駆動した (原著論文 2)。

上述のアンモニア熱窒化により合成される酸窒化物は、開放系で長時間還元雰囲気下にさらされるため、還元されやすく光触媒としての性能が低下しやすい。そこで、アンモニアを用い

ず、真空封管中で固体窒素源を反応させることで酸窒化物を合成する手法を検討した。その結果、 $Zn_3N_2$ と $Ga_2O_3$ の混合物を適量の $ZnX_2$ (Xはハロゲン)フラックス存在下、真空封管中で加熱することで、 $GaN$ と $ZnO$ の固溶体( $GaN:ZnO$ )が単相で得られることを発見した(特許出願1)。さらに、出発原料を改良することで、ウルツ鉱型構造を反映した六角柱状の $GaN:ZnO$ 微粒子を合成することに成功した。六角柱状 $GaN:ZnO$ 粒子は、六角面が還元サイト、側面が酸化サイトとなっていることを光電着法を用いて実験的に確認した。本研究で調製した $GaN:ZnO$ は $ZnO$ 含有量が高く、およそ600 nmまで長波長域の可視光を吸収可能であり、酸素生成反応に対しては可視光域(波長420 nm)で最大で14.4%と高い外部量子効率を示した。また、穏やかな窒化処理の後、酸素生成助触媒と水素生成助触媒を逐次的に担持すると、可視光水分解反応に活性を示した(特許出願1)。

### テーマ②: サイト選択的助触媒の共担持

狭バンドギャップの酸窒化物光触媒は反応駆動力が小さいため、光電着法を利用した助触媒のサイト選択的担持が困難である。そこで、サイト非選択的であるが助触媒成分を確実に担持できる含浸法を併用して光電着担持可能な成分や担持条件を検討した。その結果、Mgドープ $BaTaO_2N$ の酸素生成活性を効果的に促進するFe系助触媒( $FeO_x$ )を酸化的に光電着する手法(原著論文3)を見出した。

Mgドープ $BaTaO_2N$ にPtを含浸・水素還元法で担持した後に $FeO_x$ を大気中での光電着により担持した。Mgドープ $BaTaO_2N$ は $FeO_x$ のみを光電着しても活性は向上しなかったが、Ptを含浸担持してから $FeO_x$ を光電着担持すると酸素生成活性が大きく向上した。酸素生成活性はPtのみを含浸担持した場合、 $FeO_x$ のみを光電着担持した場合の和よりも高く、またPtのみ、あるいはPtとFeを同時に含浸担持した場合よりも高かったことから、Ptと $FeO_x$ を逐次的に共担持することで相乗効果が発現したことがわかった。 $FeO_x$ の酸化的光電着担持に必要な要因を検討した結果、還元助触媒として作用するPtの担持や、電子捕捉剤として作用する分子状酸素の共存により、励起電子を速やかに消費して酸化反応を促進することが必要であることがわかり、助触媒担持や反応雰囲気による電荷の分離・反応性の制御が重要であったことが結論された(図1)。加えて、Mgのドーピングにより $BaTaO_2N$ の酸化反応活性を高めることも重要であった。酸素生成助触媒の光電着担持により長波長光応答性の酸窒化物光触媒の活性が向上した例は珍しく、先進的な成果であると考えられる。酸化的光電着は加熱工程が不要であるため、熱分解・酸分解しやすい各種非酸窒化物光触媒材料にも応用可能であると期待される。

還元助触媒(Pt)と酸化助触媒( $FeO_x$ )をサイト選択的に担持することができればより高効率な電荷分離が期待できる。しかし、Ptを光電着担持しても、含浸担持した場合と比べて活性は向上しなかった。Ptを担持した試料を観察したところ、特定の光触媒粒子にPtが凝集してい

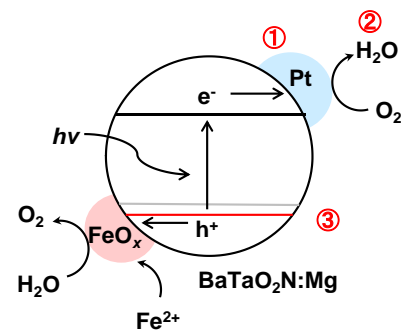


図1 Pt/ $BaTaO_2N:Mg$ への $FeO_x$ の酸化的光電着に影響する要因。①Pt助触媒担持(還元反応活性点)、② $O_2$ 共存(還元反応促進)、③価電子帯上端貴電位シフト(酸化力向上)。

た。光電着法では光触媒反応を利用するため、還元活性が相対的に高い一部の光触媒粒子に Pt が偏析したと考えられる。また、Pt の担持法によらず、光電着された  $\text{FeO}_x$  は明瞭には観察できなかった。そこで、より均一な単結晶微粒子を合成可能な  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  を用いたが、その場合にも  $\text{FeO}_x$  は特段の面選択性を持たずに担持されていた。この原因として、光触媒が水溶液中で負に帯電して粒子全面に  $\text{Fe}^{2+}$  が吸着する影響や、露出面が静電的に非等価になっていない可能性が考えられ、サイト選択的な助触媒担持の有効性の実証に向けては課題を残した。

$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Rh}/\text{IrO}_2$  を担持した  $\text{GaN}:\text{ZnO}$  は可視光水分解反応に活性を示したが、反応溶液に  $\text{Co}^{2+}$  塩を添加すると水分解活性が向上することを確認した(特許出願 2)。 $\text{Co}^{2+}$  イオンは正孔によって酸化されて  $\text{CoOOH}$  として光電着されて酸素生成助触媒として作用したと考えられる。しかし、 $\text{GaN}:\text{ZnO}$  光触媒の粒子形態が歪であったため、助触媒の担持サイトを精密に制御することはできなかった。

### テーマ③:ペロブスカイト型前駆体酸化物調製

アルカリ金属や亜鉛などの揮発性元素を取り込ませることで、A サイトと B サイトのカチオン組成が目的の酸窒化物と一致したペロブスカイト型前駆体複合酸化物を合成した。さらに、それを窒化することで結晶構造変化に伴う粒子の崩壊や欠陥の生成を抑制し、良質なペロブスカイト型酸窒化物光触媒を合成することを試みた。

$\text{LaNbON}_2$  の合成では、前駆体複合酸化物として  $\text{La}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  を設計した(図 2)。出発原料を  $\text{NaCl}$  フラックス存在下で加熱しても  $\text{La}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  は合成できず、直方体状の  $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  粒子と球状の  $\text{LaNbO}_4$  粒子の混合物が生成した。これをアンモニア気流中で短時間窒化すると、 $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  粒子からは、緻密な酸窒化物が多孔質の  $\text{LaNbON}_2$  で被覆された粒子が得られた。 $\text{CoO}_x$  助触媒を担持すると、調製した  $\text{LaNbON}_2$  含有

粒子は  $\text{LaNbO}_4$  の窒化により合成した  $\text{LaNbON}_2$  に比べて 5 倍以上高い酸素生成活性を示し、420 nm で 1.7% の外部量子効率を達成した(原著論文 1)。一連の検討から、 $\text{LaNbON}_2$  合成用の前駆体複合酸化物の結晶構造や粒子形態は、揮発性の Na 及び Zn 成分を添加することである程度制御可能であり、 $\text{LaNbON}_2$  への迅速な窒化と光触媒特性の向上につながったと考えられる。

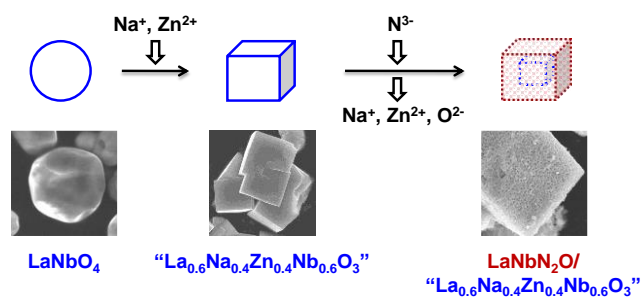


図 2 ペロブスカイト型複合酸化物を出発原料とする  $\text{LaNbON}_2$  含有微粒子合成の概念図。原著論文 1 より複製。© 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

### テーマ④:電荷の輸送特性・反応性解析

合成した酸窒化物材料の電荷の輸送特性・反応性を光電気化学的特性の計測をもとに解析した。テーマ②に記載のとおり、 $\text{Co}^{2+}$  塩を添加すると  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Rh}/\text{IrO}_2$  を担持した  $\text{GaN}:\text{ZnO}$  の水分解活性が向上する。その理由を検証するため、 $\text{GaN}:\text{ZnO}$  粉末を光アノードに加工して Co



塩添加前後での電流電位特性を比較した。その結果、 $\text{Co}^{2+}$ 塩存在下では  $\text{CoO}_x$  が光電着され、光アノード電流が顕著に向上した。よって、 $\text{Co}^{2+}$ イオンは  $\text{GaN:ZnO}$  の正孔により酸化されて酸素生成助触媒として担持されたと結論した。この他、非酸化物光触媒からなる光触媒シートの水分解活性が、酸素生成光触媒として用いられる  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  への  $\text{TiN}$  微粒子の担持により向上することを見出し、その理由を種々の光アノードの光電気化学特性から解明した。

### 3. 今後の展開

2024年現在、世界最高性能の粉末光触媒であってもSTH効率は1%程度であるが、粉末光触媒を用いた太陽光水分解反応によるサステナブル水素製造の社会実装には、少なくとも5%のSTH効率が必要であると見積もられている。また、NEDOグリーンイノベーション基金事業「 $\text{CO}_2$ 等を用いたプラスチック原料製造技術開発」プロジェクトでは、2030年に10%のSTH効率達成を目標としている。本研究では、開始時に目標としていた太陽光水素エネルギー変換効率(STH効率)0.65%での水分解反応を研究期間内に達成することはできておらず、研究成果が直ちにサステナブル水素製造技術として社会実装されるわけではない。しかし、長波長光応答性の酸窒化物光触媒に対して活性な酸素生成助触媒を酸化的光電着により担持する画期的な手法が見出された。また、助触媒成分の混合の防止が酸窒化物光触媒活性の向上に効果的であることが示された。これら、本研究で見出された酸窒化物材料の合成法や助触媒の担持法をきっかけとして、STH効率が飛躍的に向上する可能性は十分にある。特に、真空封管法で合成した  $\text{GaN:ZnO}$  は、水分解用半導体光触媒として理想的な結晶性、粒子形態、吸収端波長を兼ね備え、構造・組成の制御性や材料の生産性も高い。また、 $\text{GaN:ZnO}$  は歴史的に優れた可視光水分解活性を示す光触媒として知られ、材料開発や反応機構解明の最前線を切り開いてきた。これらを踏まえれば、 $\text{GaN:ZnO}$  の構造・組成の自在制御の実現と活性との相関の解明に取り組むとともに、反応制御の観点からは反応サイト選択的な助触媒共担持技術と光触媒から助触媒への電荷注入過程を重点的に研究することで、数年以内に本研究課題の当初目標を達成できる見込みである。これにより、社会実装に必要なSTH効率を2030年代に実現する道筋が明確になり、大規模クリーン水素製造プロセスの実現に向けた研究開発が加速されると期待される。

### 4. 自己評価

フラックス法を応用することで、異なる結晶面を露出し、水分解用光触媒として機能する長波長光応答性酸窒化物単結晶微粒子の合成が可能になった。さらに、それらを用いて酸窒化物光触媒の酸素生成活性を効果的に促進する助触媒の酸化的光電着法を開発したほか、助触媒成分の混合の防止が光触媒活性の向上に効果的であることを明らかにした。また、固体窒素源を利用した異方性ウルツ鉱型酸窒化物光触媒微粒子の新規合成法を発明した。これらは、3年半にわたり同じ研究課題に集中し、問題点を徹底的に検証・改良することなしには成しえない先進的で成果であったと考えている。一方、研究構想時に予定していたように、狭バンドギャップな酸窒化物光触媒粒子に対してサイト選択的に助触媒を共担持し、それを利用して能動的に電荷分離と水分解反応を促進することはできなかった。水分解活性はバンドギャップの狭窄に伴い低下する傾向が強く、提案研究の概念を狭バンドギャップの酸窒化物光触媒による水の完全分解反応で実証するのは難易度が高かったといえる。しかし、第二の助触媒を加熱処理が不要な光電着法で担持して助触媒成分の混合を防止することで、二段階励起水分解反応に対する活性が発現す

ることが確かめられた。助触媒の共担持による電荷分離の促進と光触媒反応の高効率化の効果と示唆されるが、このような反応特性を長波長光応答性の酸窒化物光触媒で確認した先行事例はほとんどなく、研究分野の最先端を進む研究を実施できたと考えている。

研究の進め方に関して、提案研究の概念実証に向け、サイト選択的助触媒担持の検討に資する異方的単結晶酸窒化物微粒子の合成法の確立、含浸法・光電着法を併用しての助触媒共担持技術の確立、光電気化学的手法による電荷分離・反応特性の評価の観点から研究を進めた。光触媒微粒子の半導体物性や反応性の空間分解計測は領域内で計測技術を研究するさきがけ研究者と共同で実施する計画を立てた。また、研究総括や領域アドバイザーの提案をもとに材料や反応の検討範囲を随時拡張した。その結果として上述の研究成果を残すことができたことから、研究の進め方については一定の合理性があったと考えている。さらに、本研究課題の成果をもとに特許を出願し、新技術説明会を通じて新技術シーズを提供することができた。以上のことから、さきがけの事業趣旨に適う研究を遂行することができたと考えている。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 12件

1. Shwetharani Ramu, Takashi Hisatomi, Kazunari Domen. Oxygen Evolution Activity of LaNbN<sub>2</sub>O-based Photocatalysts Obtained from Nitridation of a Precursor Oxide Structurally Modified by Incorporating Volatile Elements. *Catalysts* **2021**, *11*, 566. DOI: 10.3390/catal11050566.

本論文には、ペロブスカイト型の La<sub>0.6</sub>Na<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.4</sub>Nb<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> を出発原料に用いることで、窒化時の結晶構造の変化とそれに伴う欠陥の生成を抑制し、欠陥密度の低い高結晶性の LaNbON<sub>2</sub> の合成を試みた結果が論じられている。La<sub>0.6</sub>Na<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.4</sub>Nb<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> の単相合成はできなかったが、ペロブスカイト型の La<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.33</sub>Nb<sub>0.67</sub>O<sub>3</sub> が得られた。これを短時間窒化することで、緻密なペロブスカイト型酸窒化物が多孔質の LaNbON<sub>2</sub> で被覆されたコアシェル状粒子が得られた。調製した LaNbON<sub>2</sub> 含有粒子は従来法で合成された LaNbON<sub>2</sub> に比べて5倍以上高い酸素生成活性を示し、420 nm で 1.7%の見かけの量子効率を達成した。本論文は、長波長の可視光を吸収できるが窒化中に還元されやすい Nb 系ペロブスカイト酸窒化物光触媒の高活性化につながる合成手法を提示している。

2. Huihui Li, Jiadong Xiao, Junie Jhon M. Vequizo, Takashi Hisatomi, Mamiko Nakabayashi, Zhenhua Pan, Naoya Shibata, Akira Yamakata, Tsuyoshi Takata, Kazunari Domen. One-Step Excitation Overall Water Splitting over a Modified Mg-Doped BaTaO<sub>2</sub>N Photocatalyst. *ACS Catalysis* **2022**, *12*, 10179–10185. DOI:10.1021/acscatal.2c02394.

本論文には、フラックス法で合成された単結晶性の Mg ドープ BaTaO<sub>2</sub>N は、水素生成助触媒 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Rh) と酸素生成助触媒 (IrO<sub>2</sub>) を共担持すると、可視光水分解反応に活性を示すことが記述されている。Mg は Ta サイトにドーピングされており、BaTaO<sub>2</sub>N の価電子帯準位を貴な電位にシフトさせ、酸素生成活性を向上させる効果があった。また、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Rh と IrO<sub>2</sub> はサイト選択的には担持されていないが、両方を担持することが水分解反応の達成に必須であった。本論

文は、フラックス法を利用した単結晶微粒子の合成、低価数金属カチオンドーピングによる光触媒特性の改善、水素・酸素生成助触媒の共担持が、水分解反応に活性な長波長光応答性酸窒化物光触媒の開発に有効な手段であることを提示している。	
3. Kanta Kobayashi, Takashi Hisatomi, Huihui Li, Kazunari Domen. Photodeposition of Fe-Based Cocatalysts Capable of Effectively Promoting the Oxygen Evolution Activity of BaTaO <sub>2</sub> N, <i>Catalysts</i> <b>2023</b> , <i>13</i> , 373. DOI: 10.3390/catal13020373.	3.
本論文では、Mg ドープ BaTaO <sub>2</sub> N 光触媒に対し、酸素生成反応を効果的に促進する Fe 系酸素生成助触媒を酸化的に光電着する手法が論じられている。還元助触媒 (Pt) と電子受容剤 (O <sub>2</sub> ) を利用して光触媒から迅速に励起電子を除去することが、活性な Fe 系助触媒の光電着には必要であった。また、Mg ドーピングにより、BaTaO <sub>2</sub> N の酸化反応活性を高めておくことが好ましかった。Pt と Fe 系助触媒を共担持した Mg ドープ BaTaO <sub>2</sub> N は、波長 420 nm で 1.2% の外部量子収率で酸素発生反応を駆動した。本論文により、熱分解しやすい狭バンドギャップの非酸窒化物光触媒に対して酸素発生サイトを設計・構築する手段が提供された。	

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 2 件 (特許公開前のものは件数にのみ含む)

1	発明者	久富隆史, 堂免一成, 藤鎮遠, 岩佐捺伽
	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
	出願人	国立大学法人信州大学
	出願日	2022年3月8日
	出願番号	特願 2022-035531
	概要	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> と Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub> を適量のハロゲン化物存在下で真空封管加熱することで、ZnO 含有量が高く長波長域に吸収端を有し、可視光水分解に活性な GaN:ZnO 固溶体を合成する手法を発明した。本発明は ZnGeN <sub>2</sub> :ZnO 固溶体の合成にも応用可能であった。
2	発明者	久富隆史, 堂免一成, 藤鎮遠, 岩佐捺伽, 阿部慎太郎
	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
	出願人	国立大学法人信州大学
	出願日	2022年9月6日
	出願番号	特願 2022-141198
	概要	特願 2022-035531 に記載の酸窒化物に対し、酸素生成助触媒を追加担持することにより、可視光水分解反応の効率を向上させる手法を発明した。さらに、Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub> の代わりに Zn <sub>2</sub> NX (X はハロゲン) を用いて GaN:ZnO を合成する手法を発明した。

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- ・ 久富隆史. 水分解用光触媒開発および封管法による酸窒化物光触媒合成の進展 (招待講演). 光機能材料研究会 94 回講演会. 2023 年 7 月 6 日発表.
- ・ 久富隆史. 可視光水分解反応用微粒子半導体光触媒の調製 (招待講演). 日本セラミックス協会 2023 年年会. 2023 年 3 月 8 日発表.
- ・ 久富隆史, 岩佐捺伽, 馬貴軍, 堂免一成. 固体窒素源を利用した酸窒化物光触媒の

合成と水分解活性. 化学工学会第 53 回秋季大会. 2022 年 9 月 14 日発表.

- Takashi Hisatomi, Takehiro Otsuki, Akio Hirako, Kazunari Domen. Photocatalytic activity of SrTaO<sub>2</sub>N synthesized by flux assisted nitridation. The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9). 2022 年 7 月 26 日発表.
- 久富隆史, 大槻丈碩, 平子秋生, 堂免一成. SrTaO<sub>2</sub>N 光触媒合成におけるフラックスの効果. 第 15 回日本フラックス成長研究発表会. 2021 年 12 月 3 日発表