

平成 18 年 2 月 24 日

氏名 前田 和彦



## 21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科

応用化学専攻、化学システム工学専攻、

化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成17年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	まえだ かずひこ	生 年 月 ・ 日
	前田 和彦	
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻堂免研究室	
所在地	東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学工学部 5号館 721	
申請時点での 学 年	博士後期課程 1年	
研究題目	水の光分解反応に指向した新規可視光応答型光触媒の研究開発	
指導教員の所属・氏名	東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 堂免 一成	

I 研究の成果 (1000 字程度)

粉末光触媒による水の可視光分解は、クリーンで再生可能な水素エネルギーを作り出す究極の反応として注目され、近年盛んに研究されている。過去 30 年にわたって、多くの光触媒材料が開発されてきたが、これまでに可視光にตอบสนองして水を分解できる安定な光触媒系は見出されていなかった。本研究では、可視光照射下で安定に水を水素と酸素に分解できる新規な光触媒材料の創製を目的とし、窒化ガリウム(GaN)と酸化亜鉛(ZnO)が固溶体を形成した材料( $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ )と表記)の創製、及び水を分解する光触媒としての利用を検討した。GaN と ZnO は、発光ダイオードに代表されるような光機能性材料への応用が注目されている材料である。この両者は共にウルツ鉱型の結晶構造をとり、格子定数の差もほとんどないため、固溶体の形成が可能と考えられる。

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  は、酸化ガリウム( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )と ZnO の混合粉末を温度 1123 K 以上のアンモニア気流下で焼成することで得ることができた。元素分析、粉末 X 線回折、及び中性子線回折の結果から、この材料が各構成成分が原子レベルで混合した新規な固溶体材料であることを明らかにした。GaN も ZnO もバンドギャップは 3 eV 以上であるが、この両者が固溶体を形成すると、バンドギャップは 2.5-2.8 eV となり、その値は組成(x)によって変化した。x すなわち Zn の濃度によってバンドギャップが小さくなることから、Zn が可視光応答化に関与していると考え、密度汎関数法によるバンド構造計算を行った。それにより、 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  の可視光応答性は、価電子帯上端を形成する N2p 軌道よりも若干深い位置に内在する Zn3d 軌道が大きく関与していることを明らかとした。

$(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  粉末に助触媒として酸化ルテニウム( $\text{RuO}_2$ )のナノ粒子を担持し、純水中に懸濁させて波長 400 nm 以上の可視光を照射したところ、図 1 に示すように、水が水素と酸素に化学量論的に分解され、繰り返しの反応に対しても同等な性能を示した。これは、バンドギャップが 3 eV 以下の半導体光触媒を利用して水を水素と酸素に完全分解した世界で最初の例である。

以上のように、新規材料 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ の創製、及びそれを光触媒とした可視光照射下での水の水素と酸素への完全分解に成功した。

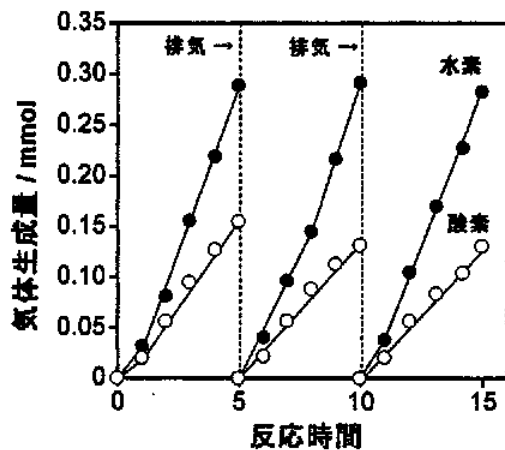


図 1.  $\text{RuO}_2$  担持  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  による水の可視光完全分解反応

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

1. J. Sato, N. Saito, Y. Yamada, K. Maeda, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, Y. Inoue, "RuO<sub>2</sub>-Loaded β-Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a Non-Oxide Photocatalyst for Overall Water Splitting" *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 4150-4151. (役割: 光触媒の調製、反応、及びキャラクターゼーション)
2. K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, "Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>N Solid Solution as a Photocatalyst for Visible-Light-Driven Overall Water Splitting" *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 8286-8287. (役割: 元素分析、理論計算以外の一連の実験全て)
3. K. Maeda, K. Teramura, T. Takata, M. Hara, N. Saito, K. Toda, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, "Overall water splitting on (Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>) solid solution photocatalyst: Relationship between physical properties and photocatalytic activity" *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 20504-20510. (役割: 一連の実験全て)
4. K. Teramura, K. Maeda, T. Saito, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, "Characterization of ruthenium oxide nanocluster as a cocatalyst with (Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>) for photocatalytic overall water splitting" *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 21915-21921. (役割: 光触媒反応及び走査型電子顕微鏡による触媒の観察)
5. M. Yashima, K. Maeda, K. Teramura, T. Takata, K. Domen, "Crystal structure and optical properties of (Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>) oxynitride photocatalyst (x = 0.13)" *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 416, 225-228. (役割: 光触媒の調製及び光学的特性の測定)
6. M. Yashima, K. Maeda, K. Teramura, T. Takata, K. Domen, "Crystal structure analysis of (Ga<sub>0.93</sub>Zn<sub>0.07</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>0.90</sub>O<sub>0.10</sub>) oxynitride photocatalyst" *Mater. Trans.*, 2006, 47, 1-3. (役割: 光触媒の調製)

氏 名 前田 和彦

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文  
(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

1. ○Kazuhiko Maeda, Nobuo Saito, Tsuyoshi Takata, Junko N. Kondo, Michikazu Hara, Hisayoshi Kobayashi, Yasunobu Inoue, Kazunari Domen, "Ga<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:ZnO Solid Solution as a Photocatalyst for Visible-Light-Driven Overall Water Splitting", Japan-Korea 10th Catalysis Symposium (May, 2005, Shimane Prefectural Assembly Hall Matsue, Japan).
2. ○前田 和彦, "Ga<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:ZnO 固溶体光触媒による水の可視光完全分解", 東京大学 21 世紀 COE (化学・材料系) 第 2 回合同シンポジウム, (2005 年 6 月, 東京大学).
3. ○前田 和彦, 寺村 謙太郎, 高田 剛, 斉藤 信雄, 井上 泰宣, 堂免 一成, "Rh-Cr を助触媒として担持した Ga<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:ZnO による水の完全分解反応", 第 96 回触媒討論会 (2005 年 9 月, 熊本大学).
4. ○Kazuhiko Maeda, "Visible-Light-Driven Overall Water Splitting on (Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>) Solid Solution Photocatalyst: Relationship between Physical Properties and Photocatalytic Activity", 3rd COE 21 International Symposium on Human-Friendly Materials Based on Chemistry (October, 2005, The University of Tokyo).
5. ○前田 和彦, 寺村 謙太郎, 高田 剛, 斉藤 信雄, 井上 泰宣, 堂免 一成, "Rh<sub>2-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>3</sub> 助触媒を担持した(Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>)固溶体による水の可視光完全分解", 第 25 回水素エネルギー協会大会 (2005 年 12 月, タワーホール船堀).