

# 水分解反応における $ZnO/GaP_{1-x}N_x$ の光触媒活性

長岡技術科学大学の井上泰宣特任教授、および東京大学の堂免一成教授らの研究グループとの共同研究により、 $ZnO/GaN$  母材の光触媒活性を合理的に説明しました。 $ZnO/GaN$  固溶体光触媒のリン化は水分解の活性を有意に増強しました。活性なリン化  $ZnO/GaN$  では、通常の  $GaP$  の回折角度よりも  $2\theta = 0.20 \sim 0.44^\circ$  高角側で  $GaP$  の単一のピークが発生しました。これは  $GaP_{1-x}N_x$  合金系の形成を示しています。続いて、第一原理計算を使用して、 $Ga_{32}P_{32-y}N_y$  の分子モデルで回折ピークのシミュレーションを行いました。実験におけるピークシフトとの比較により、 $GaP_{1-x}N_x$  の  $x$  の範囲が  $0.034 \sim 0.074$  であるとき最も高い活性が誘導されることがわかりました<sup>[1]</sup>。

## 序論

可視光で活性化される新たな水分解光触媒が大きな進展を遂げています。 $d^{10}$  型の電子配置を持つ、典型的な要素で構成される光触媒の中でも  $GaN$  は有望な候補の 1 つです。 $RuO_2$  と組み合わせると水分解に活性になります<sup>[1]</sup>。 $GaP$  は  $d^{10}$  電子状態を持つリン化物です。この材料のバンドギャップは  $300\text{ K}$  でおよそ  $2.25\text{ eV}$  であり、光吸収しきい値はおよそ  $560\text{ nm}$  です。しかし、これまで水分解光触媒としての応用はわずかしか報告されていません。少量の  $N$  を  $GaP$  に含めると、 $GaP$  の間接遷移( $T_{15}-X_1$ )<sup>[2]</sup>から直接遷移への基礎的な光学遷移の変化と、 $N$  の密度向上によるバンドギャップの低下<sup>[3]</sup>が引き起こされることが多くの報告で示されています。 $N$  が誘導するバンドギャップの低下は、窒素原子と  $GaP$  母材間の相互作用( $GaP_{1-x}N_x$  合金系を形成)の結果です<sup>[4]</sup>。これらの結果は  $GaP_{1-x}N_x$  化合物、あるいは少なくとも  $GaN$  または  $GaP$  での  $GaP_{1-x}N_x$  層形成が効率的に可視光駆動型光励起キャリアを生成することを示しており、したがって  $GaP_{1-x}N_x$  系を水分解の光触媒として応用することは有益です。

この研究は実験とコンピュータによるシミュレーションの組み合わせです<sup>[1]</sup>。以下のページでは、シミュレーションの結果に注目し、必要に応じて実験を参照しています。実験の詳細については参考文献<sup>[1]</sup>を参照してください。

## モデルと手法

実験用の XRD パターンと比較する結晶構造のシミュレーションでは、64 原子( $Ga_{32}N_{32}$ )から成る  $2 \times 4 \times 1$  のスーパーセルを使用しました。このモデルは、ドーパントであるリンの対称な代替物を提供するために選択されました。周期的境界条件を考慮し、ドーパントの相互作用を最小化するために中央のストランドは除去されました。

計算はすべて BIOVIA Materials Studio (ダッソー・システムズ・バイオビア)の CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)と、関連する対称性解析プログラムを使用して行われました。これは参考文献<sup>[1]</sup>で詳しく説明されています。XRD シミュレーションは、BIOVIA Materials Studio (ダッソー・システムズ・バイオビア)の Reflex モジュールを使用して行われました。

## 目的

実験的課題は適切な材料を合成することです。合成した材料はキャラクタリゼーションを行う必要があります。光触媒活性は  $N/P$  比に依存することが実験的に観察されていますが、 $GaN$  内の  $P$  の位置を実験から知ることは非常に困難です。ただし、 $P$  の位置は水の光触媒活性にとって非常に重要です。そのため、材料の特性と構造を合理的に説明するために分子モデリングを使用しました。

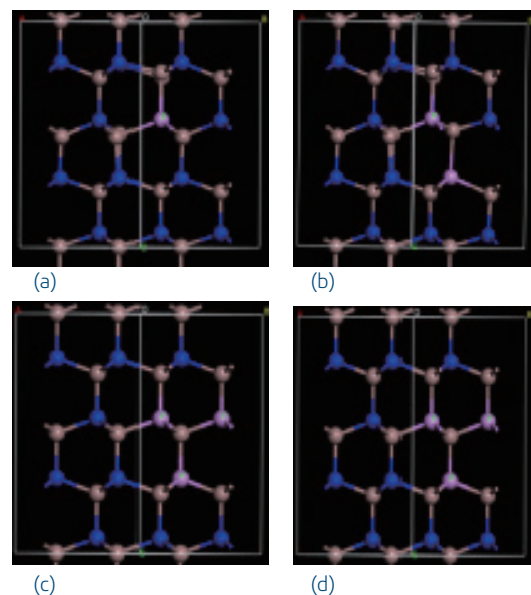


図 1:  $Ga_{32}N_{32}$  構造モデル内の、(a)  $P=1$ 、(b)  $P=2$ 、(c)  $P=3$ 、(d)  $P=4$  の  $GaP_{1-x}N_x$  の構造モデル

## 結果

$P$  をドーブした  $GaN$  の望ましい構造を得るために、複数の合成法を応用しました。 $873 \sim 1123\text{ K}$  の窒化  $GaP$  の X 線回折パターンは、 $GaP$  の強いピーク複数から成り、有意なピークシフトは見られませんでした。また、 $GaN$  に起因する非常に小さなピークが見られました。窒化  $GaP$  に担持させた  $RuO_2$  については、極めて少量の  $H_2$  の生成がありました。ただし、 $H_2$  および  $O_2$  の有意な生成はありませんでした。図

2 は、x の関数である ZnO/GaN-P (873, x) についての  $2\theta = 28\text{--}29^\circ$  の領域の X 線回折パターンを示しています。x = 0.05 では単一のピークが  $2\theta = 28.50^\circ$  に見られ、x = 0.07 で  $2\theta = 28.68^\circ$  にシフトしました。x = 0.1 については  $2\theta = 28.32^\circ$  と  $2\theta = 28.68^\circ$  の 2 つのピークが観察されました。GaP のピークの高角度へのシフトは、N 元素が四面体 GaP<sub>4</sub> の基本単位に参与し、GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> を生成したことを示しています。これは N<sup>3-</sup> のサイズが P<sup>3-</sup> よりも小さいためです。このため、GaP の回折ピークのシフトは、P の導入が誘導する活性点の立体構造の変化を表しています。

回折角度が  $2\theta = 28.32^\circ$  (GaP 結晶) よりも大きくなるにつれて、823 K の光触媒活性が向上し、およそ  $2\theta = 28.6^\circ$  で最大となり、回折角度がさらに大きくなると低下します。類似の傾向が 873 K のリン化でも見られます。

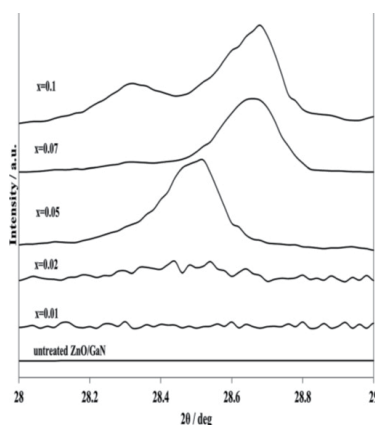


図 2: ZnO/GaN-P (873, x) についての  $2\theta = 28 \sim 29^\circ$  の領域の X 線回折パターン (x 値は 0.01 ~ 0.1 の範囲)、および未処理の ZnO/GaN の X 線回折パターン

これらの相関は、高い光触媒活性が、P と GaN の気固反応を通じて形成された GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> の構造に依存することを示しています。活性点の立体構造を究明するために、Ga<sub>n</sub>P<sub>n-y</sub>N<sub>y</sub> の構造最適化モデルを考慮して回折ピークのシフトのシミュレーションを行いました。図 3 は、ダッソー・システムズ・バイオピアの Reflex モジュールに実装された粉末回折法で計算された GaP の回折ピークを示しています (n = 32 および y = 1, 3, 4, 6, 7, 8)。 $2\theta$  はステップ幅 0.05 で  $10 \sim 90^\circ$  の範囲を使用しました。ピーク位置の誤差は、ゼロ点ที่ไม่正確であるか、試料の配置または透過性に関わる誤差に起因します。このシミュレーションでは、Bragg-Brentano 補正を使用しました。Ga<sub>32</sub>P<sub>32</sub> のピークは  $2\theta = 27.65^\circ$  で、N 原子含有量が増加すると高角度にシフトし、y = 4 で  $2\theta = 28.44^\circ$ 、y = 6 で  $2\theta = 28.75^\circ$ 、y = 8 で  $2\theta = 29.03^\circ$  に達しました。P 原子と N 原子の合計に占める P 原子の割合 (P/(P + N) × 100%) に対する回折角度のシフトは良好な直線関係を示しました。

GaP から高回折角度側に  $2\theta = 0.20 \sim 0.44^\circ$  シフトすると最高の光触媒活性が得られた実験値と比べ、P 原子と N 原子の合計に占める P 原子の割合 (P/(P + N) × 100%) は、良好な直線関係を示しました。

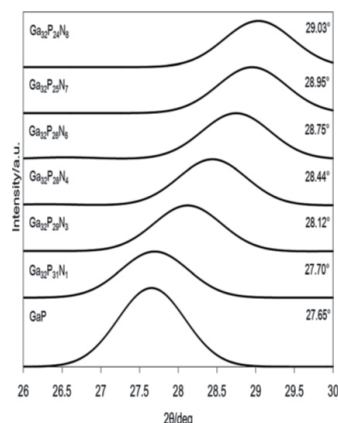


図 3: Ga<sub>32</sub>P<sub>32-y</sub>N<sub>y</sub> (y = 1-8) の GaP のシミュレーションによる X 線回折ピーク

この直線関係から、最も高い活性の最適条件は GaP で N が 3.4 ~ 7.4% の割合で関与すること、という結果が得られました。ZnO/GaN-P の価電子帯は Ga 4p + P 3p + N 2p の混成軌道からなり、GaP および GaN の中間バンド構造を形成します。このように、N 原子を GaP に含めると、価電子帯端が、酸化が進むのに十分な水準まで低下します。これは水の酸化に対して正の影響がありますが、伝導帯端はより低いエネルギー準位にシフトします。

## 結論

活性な ZnO/GaN 光触媒のリン化は水分解の光触媒活性を有意に増強します。ZnO/GaN のリン化により、GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> における最適な窒素条件の達成が可能になり、高い光触媒性能の発揮に繋がります。現在のアプローチは他の金属窒化物系への応用が有望であり、効率的な水分解光触媒の実現に有益な手法となるでしょう。

## 参考文献

1. C.Oshima, H.Nishiyama, A. Chatterjee, K.Uchida, K.Sato, Y.Inoue, T.Hisatomi and K. Domen, J. Mater.Chem.A, 2015, 3, 18083-18089
2. J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys.Rev. B, 1976, 14,556-582
3. S. Miyoshi, H. Yaguchi, K. Onabe, R. Ito and Y. Shiraki, Appl.Phys.Lett., 1993, 63, 3506-3508
4. J. N. Baillargeon, K. Y. Cheng, G. E. Hofler, P. J. Pearah and K. C. Hsieh, Appl.Phys. Lett., 1992, 60, 2540-2542.

ダッソー・システムズの**3D**エクスペリエンス・プラットフォームでは、**11**の業界を対象に各ブランド製品を強力に統合し、各業界で必要とされるさまざまなインダストリー・ソリューション・エクスペリエンスを提供しています。

ダッソー・システムズは、**3D**エクスペリエンス企業として、企業や個人にバーチャル・ユニバースを提供することで、持続可能なイノベーションを提唱します。世界をリードするダッソー・システムズのソリューション群は製品設計、生産、保守に変革をもたらしています。ダッソー・システムズのコラボレーティブ・ソリューションはソーシャル・イノベーションを促進し、現実世界をより良いものとするためにバーチャル世界の可能性を押し広げています。ダッソー・システムズ・グループは140カ国以上、あらゆる規模、業種の約19万社のお客様に価値を提供しています。より詳細な情報は、[www.3ds.com](http://www.3ds.com) (英語)、[www.3ds.com/ja](http://www.3ds.com/ja) (日本語) をご参照ください。

