

令和 6 年 5 月 24 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05154

研究課題名（和文）窒化ガリウム光触媒の宇宙利用

研究課題名（英文）Space application of GaN photocatalyst

研究代表者

坂間 弘（Sakama, Hiroshi）

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：10242017

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：宇宙機コンタミとは宇宙機の外面に付着する汚染を示し、これが望遠鏡のミラーやレンズ等に付着すると観測データの信頼性低下につながる。しかし、有効な宇宙機コンタミ除去法がない。本研究では窒化ガリウム（GaN）光触媒で宇宙機コンタミを除去できるかどうか確かめた。GaNは、光触媒として酸化チタン（TiO₂）とほぼ同じ量子効率をもつため、光触媒として有望である。しかし、GaNはTiO₂と同様、芳香族化合物を真空中で完全に酸化分解することができない。これは酸素がないとGaNでベンゼン環を分解することができないためである。従って、GaNを宇宙機コンタミ除去法として使うことは困難であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

宇宙機コンタミの問題の重要性は一般には知られていないが、宇宙分野では広く認識されて来た。しかし、宇宙ビジネスにおいては、まず宇宙機を作り発射させ目的地に無事送り届けることが最優先されるため、宇宙機コンタミ対策はいつも後手に回ってきた。その対策は宇宙機コンタミの発生しにくい材料選定や、打ち上げ前の地上での宇宙機搭載機器の焼き出しによるコンタミ物質の低減化にとどまっており、効果は十分とは言えない。本研究は光触媒が宇宙機コンタミを除去する積極的な方法として使えるかどうかを調べる初めての試みである。その結果、GaNの光触媒としての可能性を見出し、光触媒を宇宙利用する場合の必要条件を明らかにできた。

研究成果の概要（英文）：Spacecraft contamination refers to contamination that adheres to the outer surface of a spacecraft, and when it adheres to the mirrors and lenses of a telescope, it leads to a decrease in the reliability of observation data. However, there is no effective method to remove spacecraft contamination. In this study, we examined the possibility of removing spacecraft contamination using gallium nitride (GaN) photocatalyst, which is promising as a photocatalyst because GaN has almost the same quantum efficiency as titanium dioxide (TiO₂). However, like TiO₂, GaN is unable to completely oxidize and decompose aromatic compounds in a vacuum. This is because benzene rings cannot be decomposed by GaN without oxygen. Therefore, it has proven difficult to use GaN as a spacecraft contamination removal method.

研究分野：薄膜 光触媒

キーワード：宇宙機コンタミネーション 光触媒 GaN TiO₂

1. 研究開始当初の背景

- (1) “宇宙機コンタミネーション(宇宙機コンタミ)”とは、宇宙機の外面に付着する汚染のことである。特にこれが光学的観測機器のミラーやレンズ、太陽電池パネルなどに付着すると、それらの光学的特性(透過率など)を変える。その顕著な影響として、各種望遠鏡が観測する光強度低下をもたらし、観測データの信頼性低下につながる。光学的観測による天体や地球環境変動の解明を主目的とする宇宙機においては、それはミッションを果たせなくなることによる宇宙機の短命化を引き起こす重大な問題である。この宇宙機コンタミの正体は、宇宙機に使われている有機材料から発生した揮発成分であることがわかっている。
- (2) 宇宙機コンタミの問題は一般にはほとんど知られていないが、宇宙分野では広く認識されて来た。しかし、宇宙ビジネスにおいては、まず宇宙機を作り発射させ目的地に無事送り届けることが最優先されるため、宇宙機コンタミ対策はいつも後手に回ってきた。しかも、その対策は宇宙機コンタミの発生しにくい材料選定や、打ち上げ前の地上での宇宙機搭載機器の焼き出し(ベーキング)によるコンタミ物質の低減化にとどまっており、効果は十分とは言えない。特に一度打ち上げてしまった宇宙機では、観測機器に宇宙機コンタミをできるだけ付着させないように污染源から離す、などの消極的対策しかないというのが現実である。研究代表者は、地上における汚染除去対策として実用化されている光触媒の研究を10年以上前から行って来たが、光触媒が宇宙機コンタミを除去する積極的な方法としても使えるのではないかと考えた。
- (3) しかし、光触媒が使われる環境は地上と宇宙では著しく違う。宇宙は真空であり、原子状酸素(AO)、電子線(EB)、真空紫外光(VUV)で満ち溢れている。その環境の違いから、宇宙での使用に適した光触媒は地上で使うTiO₂を始めとする酸化物光触媒とは異なる可能性がある。それは、宇宙、特に真空で酸化物光触媒を使用したときに問題が発生するためである。その問題の1つは、反応中に酸化物中の酸素が消費され、やがて光触媒反応がストップしてしまうことである。光触媒反応では通常、空気中の酸素が使われる。しかし、酸素のない環境では自分自身も酸素を消費しながら反応を進める。反応が進むと使える酸素が減っていくのと同時に、酸素空孔による欠陥準位が生じ、この欠陥準位を介した電子正孔再結合が促進されることがその理由である。これは酸化物光触媒では常に見られる一般的傾向である。もう1つは、酸化物光触媒では真空中で化学的に安定なベンゼン環を分解できないことである。しかし、光触媒の宇宙利用を考えるためには、これらの問題を解決しなければならない。その1つの解決策として酸素を含まない非酸化物を光触媒として用いることが考えられる。
- (4) 本研究では、そのような非酸化物光触媒として、窒化ガリウム(GaN)を選択した。その理由は、まずGaNが光触媒として利用されている実績があること、またGaNは発光素子として使われているために良質な結晶(薄膜)が得られやすいことである。さらに、GaNはバンドギャップが約3.4eVであるが、価電子帯上端の位置がTiO₂とほぼ同じであるため、代表的酸化物光触媒であるTiO₂と正孔の酸化力がほぼ同じであることが期待され、間接遷移型のTiO₂と直接遷移型のGaNの光触媒活性を遷移型の違いにより比較することができると考えられるからである。
- (5) ただし、GaNが光触媒として利用されている実績があるとは言っても、利用されているのは大きな還元力による水分解=水素発生の機能であり、TiO₂が持っているような酸化分解力がどれだけあるかは知られていない。そこで本研究では、光触媒としてGaNがどれだけ汚染分解能力を持つのかをTiO₂と比較し評価することも併せて行うこととした。

2. 研究の目的

- (1) 窒化ガリウム(GaN)の大気中での光触媒活性を二酸化チタン(TiO₂)と比較し、GaNの光触媒としての能力を評価する。真空中での光触媒反応によりGaNの分解速度が時間とともにどのように変化するかを調べ、GaNを宇宙で利用することの妥当性を議論する。

3. 研究の方法

- (1) 本研究では、n型GaN薄膜(GaN/サファイア(0001)、転位密度 $5 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ 以下)を用いた。試料の光触媒活性を評価するため、UV発光ダイオード(UV-LED)からの310nmの紫外線を $270 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 照射した。
- (2) モデル汚染物質は、大気中の実験においてはメチレンブルー(MB)、真空中の実験においてはメチルレッド(MR)である。MBの分解実験では、石英シャーレにMB(10 $\mu\text{mol}/\text{L}$)10mLをセットし、UV照射した。UV照射後、MBの吸光度スペクトルを分光光度計(U-2910)を用いて測定した(スペクトルバンド幅1.5nm)。MRを試料に均一かつ再現性良くコートするためにスピコーターを使用した。MR粉末を0.3g取り、メスフラスコへ入れ25mLのアセトンを加えた。その後超音波洗浄機で5分間超音波を加えることでMRを溶解させた。そうして完成したMR溶液を35に保ちながら、試料に500rpm:1秒間、1300rpm:1分間でコートした。コート後、

試料を 80 °C で 1 時間加熱することでアセトンを揮発させた。

- (3) GaN のフォトルミネッセンス (PL) 測定には、同じ UV-LED を励起光源として用いた。励起光は石英レンズによって試料に集光された。試料からの PL を同じレンズで集め、300 溝/mm のグレーティングと電荷結合素子を備えた光学マルチチャンネルで検出した。

4. 研究成果

- (1) 図 1(a) に GaN で分解した MB の吸光度スペクトルを示す。吸光度ピークは UV 照射時間の増加とともに減少している。光触媒活性を評価するため、図 1(b) に波長 663nm における MB の吸光度を UV 照射時間の関数としてプロットした。ブランクは UV 照射による光分解を意味し、ブランク + PL の減衰曲線については後述する。これらの吸光度減衰曲線は、指数関数 $A(t) = A_0 \exp(-kt)$ でフィッティングされる。ここで、 $A(t)$ は UV 照射時間 t における 663nm の MB 吸光度、 A_0 は初期吸光度、 k は分解速度である。 k を表面積 S で割った光触媒活性 k/S を表 1 に示す。なお、比較のためにゾルゲル法で作製した TiO_2 薄膜の値も示す。

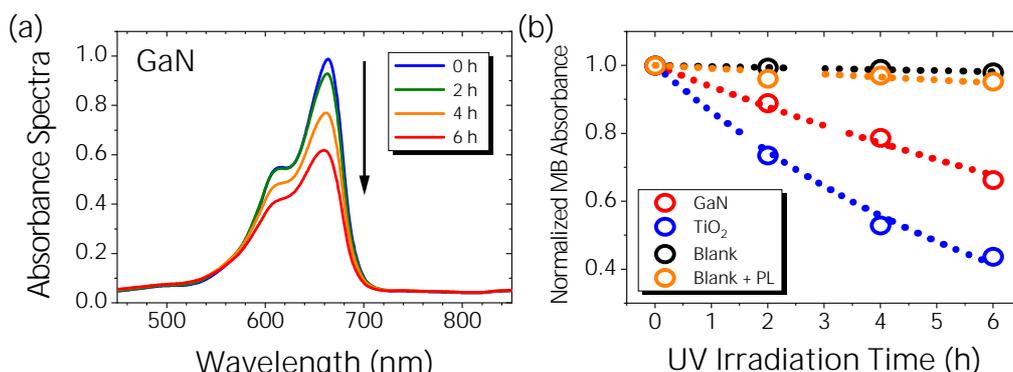


図 1 (a) GaN 上の MB 分解の吸光度スペクトル、(b) 波長 663nm における MB の吸光度の UV 照射時間による変化

	Photocatalytic activity k/S ($\text{h}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	Quantum efficiency η (%)
TiO_2	0.029	0.11
GaN	0.014	0.055

表 1 GaN と TiO_2 の光触媒活性と量子効率

- (2) MB の分解実験では、GaN からのフォトルミネッセンス (PL) が観測された。これは、GaN 中で生成した光キャリアの一部が光触媒反応に寄与していないことを示唆している。また、GaN からの PL は MB の光分解を引き起こす可能性がある。室温における GaN の PL スペクトルには、365 nm の小さなピークと 500 ~ 700 nm のブロードなピークがあり、それぞれ band-to-band luminescence (BB) と yellow luminescence (YL) と呼ばれている。YL は MB の吸光スペクトルと重なっており、MB 分解実験中に MB が GaN から YL の一部を吸収したことを示している。MB は可視光照射により脱色することが知られているため、GaN の光触媒活性は GaN からの PL による MB の光分解を含み、過大評価されている可能性がある。GaN からの PL による光分解を評価するため、石英シャーレの下に GaN をセットした MB 溶液に紫外線を照射した。GaN からの PL はシャーレを通して MB に照射された。すなわち、この場合 MB は GaN からの PL と紫外線照射の両方の影響を受けている。この場合の減衰曲線は Blank の減衰曲線よりやや速いが、UV 照射と PL の影響は極めて小さいことがわかる。従ってこの結果は GaN が光触媒活性を有することを示している。
- (3) TiO_2 と GaN の紫外線照射 6 時間後の光触媒活性の量子効率も表 1 に示す。GaN と TiO_2 はそれぞれ UV 照射と GaN からの PL による影響を考慮した値である。 TiO_2 は大きく、 TiO_2 試料が基本的な光触媒活性を持ち、標準的な光触媒材料に適していることを示している。GaN は TiO_2 と同程度であるが、GaN では光によって生成したキャリアの一部が放射再結合によって失われることがわかる。
- (4) GaN は PL 発光していることから、励起キャリアは輻射再結合によって損失している。その発光効率 (IQE) を調べるために、発光スペクトルの温度依存性を測定した。低温では BB と YL とともに新たな発光が 370 から 400nm あたりにみられる。これは、Shallow donor-shallow acceptor band (SD-SA) 由来であると考えられる。温度上昇とともに SD-SA ピークは消失し、BB も強度が減少した。その一方で、YL はほとんど変わっていないように見える。発光強度の変化に着目するために、発光積分強度の温度依存性をプロットし波長領域を区切って積分した。BB は温度上昇とともにレッドシフトするため、SD-SA と波長が重なる。そのため、高温での見積もりは分離できていない。BB や SD-SA の発光強度は YL に比べて二桁も低く、YL が支配

的である。BB は温度上昇とともに減少しているが、YL はほぼ一定である。一般的に IQE は低温と室温との PL 積分強度の比でラフに見積もることができるが、欠陥発光が支配的な場合このような簡単なモデルは適用できない。GaN の IQE を 0.1~10% と見積もることができる。これから、光触媒量子収率は発光効率よりも低いと推測できる。発光効率が 10% であるとしても、残り 90% のキャリアが存在していることになる。それに比べて光触媒の量子収率はわずか 0.055% なので、再結合のロスはほとんど影響ないと考えられる。

- (5) 一般的に、直接遷移半導体では輻射再結合確率が高く、そしてその発光緩和時間は ns オーダーである。一方で間接遷移半導体では輻射再結合寿命が長いので、キャリアが長寿命であり、多くのキャリアが生き残り光触媒反応に寄与できる (TiO₂ も間接遷移半導体である)。YL が光触媒活性に寄与する可能性は 2 つある。1 つ目は YL による直接的な光分解であるが、その影響は小さいとわかった。2 つ目は YL にトラップされたキャリアの光触媒反応への寄与である。この影響を調べるために、MB を塗った GaN と塗っていない GaN の時間分解発光を測定した。汚染されていない GaN の BB と YL の緩和時間は約 100ps と約 10 μ s であった。MB が付着していた場合、つまり光触媒反応の減衰が追加された場合、観測される時間分解発光の緩和時間は短くなる。MB が付着した場合の BB と YL の時間分解発光減衰に着目すると、MB 付着前と変化しないことがわかる。そのため、BB、YL のエネルギーにあるキャリアが光触媒反応に寄与していないことがわかる。おそらく BB や YL ではない、長寿命な欠陥準位が光触媒反応に寄与しているのかもしれない。これ以上の議論には過渡吸収測定などを行う必要がある。
- (6) 次に、大気中、真空中において、MR を塗布した GaN に UV 光を照射したときの透過率スペクトルの照射時間変化を図 2 に示す。

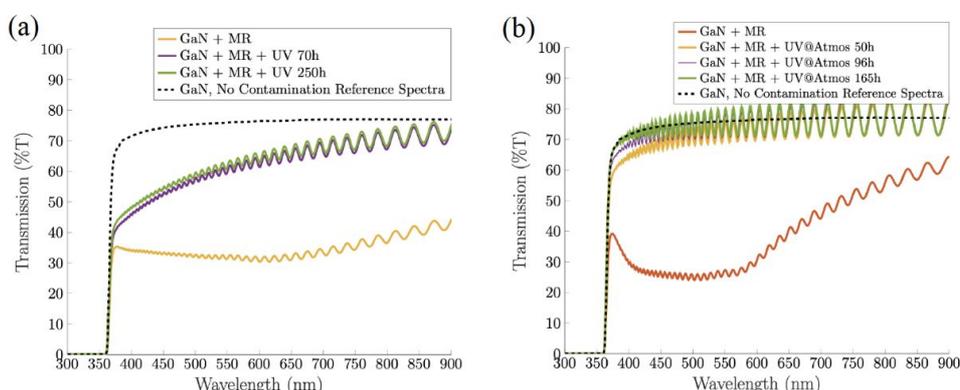


図 2 GaN 上の MR 分解の透過率スペクトル : (a) 真空中、(b)大気中、点線は MR を塗布していない場合の透過率スペクトル

MR を塗布することにより透過率が大きく減少するが、UV 照射によって MR が分解されると透過率は増加する。大気中においては (b) のおよそ 1 週間の照射で点線と同じレベルまで透過率が上昇する。これは大気中においては、MR が完全に分解されたことを意味する。試料表面が分解後に完全に透明に戻っていることから、MR が中間生成物も含めてすべて完全に分解されたことが証明される。ところが真空中においては、3 日程度の照射で透過率変化がストップし、それ以上長い時間照射しても透過率スペクトルは変化しない。大気中よりもさらに長時間 UV 照射しても (10 日以上) 透過率は一定のまま変化していないことが図より見て取れる。

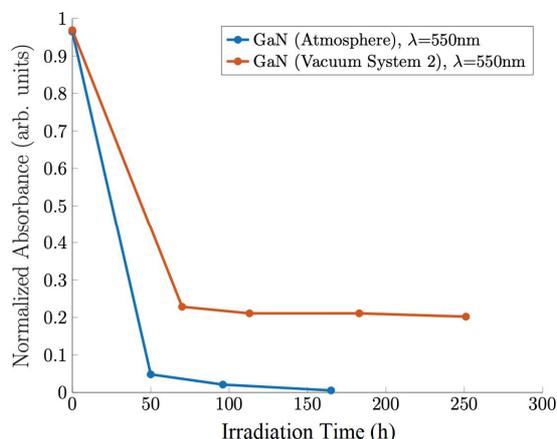


図 3 550nm における吸収率の UV 照射時間変化

(7) 図2でのMRの最大吸収波長550nmにおける吸光度のUV照射時間変化を、大気中と真空中でプロットしたものが図3である。大気中ではUV照射初期に大きく吸光度が減少し最終的に吸光度は0となるが、真空中では吸光度が0にならないうちに変化が止まり、それ以上UV照射しても吸光度が減少しないことがわかる。GaNの場合は酸素を成分元素として含まないために、これが酸素空孔による欠陥準位を介した電子-正孔再結合の促進によるものとは考えられない。そして、真空中分解後の試料は透明にならず、表面に白い物質が残留していることがわかった。これはTiO₂の真空中分解においても見られた、分解されずに残った中間生成物である。すなわち、TiO₂と同様GaNによっても、真空中で分解した場合は、MR分解によって生じたベンゼン環をもつ中間生成物の分解が不可能であることを意味する。

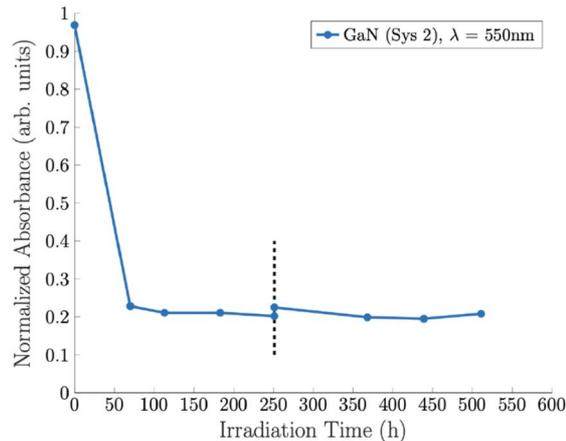


図4 550nmにおける吸収率のUV照射時間変化2

- (8) GaNによる真空中分解でMRが完全に分解できない理由を明らかにするために、分解途中で照射を停止して大気を導入し、再び真空にしたのちにUV照射を再開した。その結果を図4に示す。図において250時間(図の点線)まで真空中でMRを分解し、大気を導入し暗室中にて2週間放置したのち、再び装置内部を真空にしてUVを照射し分解を再開した。図にあるように、550nmの吸光度は大気導入前後でほとんど変化せず、大気導入後もほぼ一定値を保ったままで減少することはなかった。大気を入れたことが何の影響も与えていないことがわかる。
- (9) 一般に、光触媒の分解過程における酸素の機能は(a)電子の受け取り、(b)活性種の分解への寄与、(c)ラジカル連鎖反応(RCR: Radical Chain Reaction)、(d)酸化物光触媒の場合の化学量論の維持、の4つである。真空中では酸素がないので、これらの機能はすべて働かない。図4のように大気導入を行えば(a)が発揮され、電子-正孔再結合は防止される。一方、GaNにおいては酸素を含まないのでともとも(d)の機能は必要がない。したがって、真空中においてベンゼン環の分解ができないのは、酸素の(b)、(c)の機能が失われているためであると結論づけられる。
- (10) 本研究において、GaNはTiO₂と同程度の光触媒活性をもち、地上における光触媒として有望であることが明らかとなった。そして本研究におけるもう1つの重要な目的である、真空中での分解反応については、GaNが酸素をもたないことからベンゼン環をもたない汚染物質の分解については有効であると予想できるものの、ベンゼン環をもつ芳香族化合物に対しては十分ではないことがわかった。そして、これは大気中の酸素がもつ(b)活性種の分解への寄与、(c)ラジカル連鎖反応という機能が真空中では働かないためである。すなわち真空中では酸素による協働作業が行われないために、光触媒においては光励起された正孔のみによって汚染物質の分解がなされなければならない。そのためには正孔の酸化力が十分に大きくなければならない。TiO₂とGaNはいずれも価電子帯上端の位置がほぼ同じところにあり、したがって正孔の酸化力はほぼ同等であると考えられる。その量子効率がほぼ同じであったことは、光触媒活性は遷移型にあまり影響されないことが示唆される。しかし、このどちらにおいてもベンゼン環の分解ができなかったことは、より大きな酸化力=より深い価電子帯上端をもつ光触媒が必要であることを意味するものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 2. N. Shimosako, and H. Sakama	4. 巻 11
2. 論文標題 Quantum efficiency of photocatalytic activity by GaN film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 025019, 025019
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 下迫 直樹, 坂間 弘, 堂谷 忠靖
2. 発表標題 水晶振動子法を利用した光触媒活性の雰囲気による影響
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	下迫 直樹 (Shimosako Naoki)	静岡大学 (13801)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------