

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03881

研究課題名(和文) 遷移金属酸化物のエピタキシーと電子相解析による電極活物質の開発

研究課題名(英文) Development of electroactive materials through the analysis of electronic phase diagrams of epitaxial transition-metal oxides

研究代表者

大友 明(OHTOMO, Akira)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：10344722

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属酸化物は、無毒性や化学的安定性のため、種々の電気化学セルに利用されている。本研究では、薄膜技術と電子相図を用いた解析手法とを組み合わせ、遷移金属酸化物の新しい電気化学的機能を見出すことを目的とした。主な研究成果は以下の通りである。(1) 鉄系薄膜からなる光電極構造を様々に工夫した結果、水の光電気化学分解反応の効率が大幅に向上した。(2) チタン酸リチウム薄膜の完全かつ可逆的な超伝導体-絶縁体転移をリチウムイオンの電気化学ドーピングにより実現した。(3) 酸化チタン薄膜における新しい超伝導相を発見した。我々の研究方法は、持続可能な社会の構築に役立つ新材料・新機能を見つける強力な方法といえる。

研究成果の概要(英文)：The transition-metal oxides, such as titania and hematite, are conventional materials utilized in various electrochemical cells because of their non-toxic, earth-abundant, and stable nature. This research aims at adding new electrochemical functionalities to them by combining the power of epitaxial growth techniques and newly developed phase-diagram analysis method. We implemented a compact electrochemical cell to test a number of thin-film samples. Representative achievements are summarized as follows: (i) band-gap narrowing in ferrite based films and orientation control of hematite films resulted in substantial improvement of visible-light driven photoelectrochemical water oxidations; (ii) complete and reversible superconductor-insulator transitions in lithium titanate films were achieved by Li-ion electrochemical reactions; (iii) superconductivity in higher titanium oxides films was discovered. Our approach is a powerful way to find new functionalities for sustainable society.

研究分野：固体化学

キーワード：薄膜・表面 超伝導 光触媒 遷移金属酸化物 エピタキシャル成長 電気化学セル 金属-絶縁体転移

### 1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーに関する新材料・新機能の開発は、今日喫緊に取り組むべき研究課題のひとつである。太陽光発電、光触媒、燃料電池、蓄電池は、再生可能エネルギーの変換・貯蔵を支える有用システムであり、それらの多くには遷移金属酸化物からなる「電極活物質」が用いられている。電極活物質にはシステム中の物質と相互作用して電荷授受の効率を高め、繰り返し使ってもそれ自体は劣化しない材料が要求される。しかしながら、動作しているシステム内部の電極活物質を観る手段は未だ確立されていない。そこで、研究代表者らの過去の研究における知見に基づき、電極活物質の「活きた」構造や電子状態を「電子相図(温度・組成)」で解析し、複雑な電極活物質の物性を解明する本研究課題を立案した。温度・圧力・電場・磁場などを変数とする一般的な相図は、熱平衡状態における物質の「相」を調べるために用いられる。これに対して、本研究では、電子相図を使って化学的相互作用下で励起状態あるいは定常状態に達した物質の「相」を調べることをねらいとした。

### 2. 研究の目的

本研究では、高品位な遷移金属酸化物の薄膜試料を合成し、それを電気化学セルの作用極にすることで動作時の電極活物質の電子状態を解析すること、さらには優れた電極活物質を創製することを目的とした。実際に扱った実験系は、次の2つに大別される。(i) 水溶液中で光照射された薄膜試料が周囲の溶媒に電荷を与えることで水溶液の光電気化学分解が進行する「光電極反応」。(ii) 薄膜試料をLiイオン二次電池の電極に用いることで、充電・放電時に薄膜の組成や電子状態が変調される「電池反応」。これらの反応の活性や電極材料の電子状態を、電流-電圧特性(あるいは電気伝導率)と照射光の波長(あるいは測定温度)との電子相図で解析することによって電極物質の状態を診断し、新しい電極活物質を設計する指針を見出すことを目指した。

### 3. 研究の方法

以下に述べる研究を連携研究者と大学院生4名(研究協力者)とともに実施した。

【薄膜の合成と基礎物性の評価】パルスレーザ堆積装置2台を用いて、鉄系酸化物とTi系酸化物の薄膜合成を行った。薄膜の組成、結晶構造、表面形状などの基礎物性を評価し望みの試料を合成することを目指した。また、高エネルギー加速器研究機構において放射光光電子分光法による電子状態の評価、SPring-8において放射光X線回折法による結晶構造の評価を行った。

【光電極反応の評価・解析】波長可変光源を用いて水の光電気分解の反応効率(生成した光キャリア数/入射した光子数)に関する電子

相図を取得した。組成や配向が異なる薄膜試料の電子相図を参照試料の電子相図と比較することで反応効率の制御因子を明らかにした。

【光電極反応の評価・解析】低温まで温度変調が可能な小型の電気化学セルを自作した。後述するように、この電気化学セルはLiイオン二次電池の構成と同じであり、負極に用いた薄膜試料の電気抵抗率を測定できるように工夫されている。Liイオンの挿入量あるいは脱離量から電気化学ドーピング量を精密に制御した薄膜試料に対して、抵抗率測定を系統的に行うことで電子相図解析を行った。

### 4. 研究成果

(1) 環境元素である鉄を含む機能性材料の開発は資源の有効利用の観点から重要である。特に可視光を吸収するヘマタイト( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )は、有望な光アノード材料(太陽光水分解反応における酸素発生電極)となるため、盛んに研究されている。本研究では、種々の鉄系酸化物のエピタキシャル薄膜からなる半導体光電極を作製し、結晶配向、内部電界、電子構造が光アノード特性に及ぼす影響を電子相図解析によって明らかにした。まず、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が結晶方位に応じて異方的な導電率を示すことに着目した。配向の異なるエピタキシャル薄膜を作製し、導電率よりも表面準位が光アノード特性に影響を及ぼす効果が大きいことを明らかにした。

次に、 $\text{LaFeO}_3$ (LFO)に対する内部電界が光キャリアの取り出し効率に及ぼす影響を検証した。LFO薄膜を $\text{SrTiO}_3$ (STO)の上に堆積すると、界面の終端面に応じてLFOとSTOの内部電界の極性が変化することを見出した。具体的には、STO側が $\text{TiO}_2$ 終端の試料ではLFO中で発生した正孔を表面に取り出しやすい(STO中ではその反対に取り出しにくい)電界が存在し、 $\text{SrO}$ 終端の試料ではLFO中で生成した正孔を表面に取り出しにくい(STO中ではその反対に取り出しやすい)電

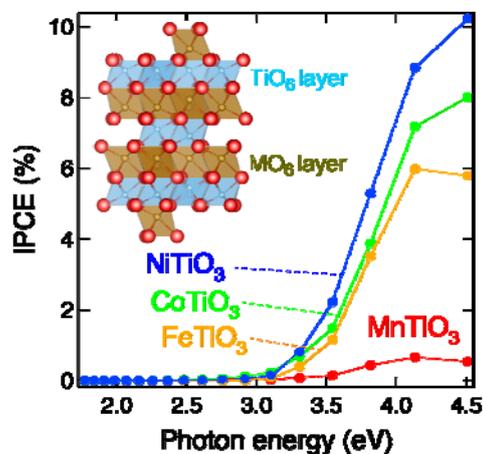


図1 MTiO<sub>3</sub>光アノード薄膜電極(M = Mn, Fe, Co, Ni)の外部量子効率(IPCE)の挿入図はイルメナイト構造の模式図。

界が存在することを明らかにした。界面の終端面によって分極の方向を制御しうること、また分極によって生じた内部電界が光キャリアの捕集に寄与していることを明らかにしたという点で重要な結果といえる。

さらに、エピタキシャル成長したイルメナイト型  $MTiO_3$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) 薄膜において光アノード特性 (図 1) と電子構造に明瞭な相関を見出した。実験的に得られた光アノード特性と電子構造は、バンド計算の結果とよい一致を示した。

また、高压合成でしか単結晶合成の報告例がない  $CaFe_2O_4$  の良質な薄膜を作製することに成功した。良質なエピタキシャル薄膜を用いることで得られた、鉄系酸化物からなる半導体光電極のこれらの新機能を総括した。特に  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の特性が群を抜いて優れていることを明らかにした。

(2) 新電子材料の探索や向上を目指す上でキャリア変調は必要不可欠である。原料の仕込みにおける置換・化学ドーピングの大きな変調幅と電界効果ドーピングの高スループット性を併せ持つドーピング技術の開発が

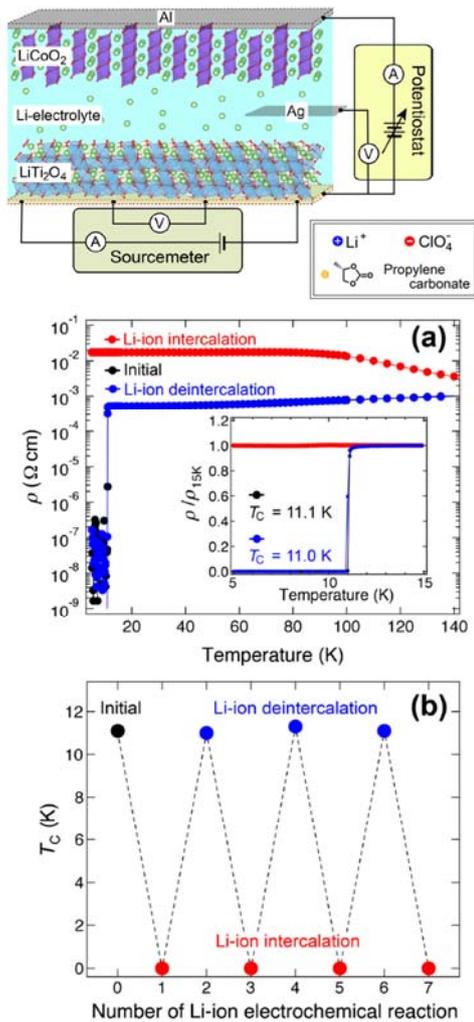


図 2 (上)  $LiTi_2O_4$  薄膜を用いた電気化学セル。(下)  $Li$  の挿入・脱離による超伝導-常伝導間のスイッチング。

有効であると考えられる。薄膜試料に対して電気化学的に軽元素を挿入・脱離する手法を開発することに成功した。具体的には、 $Li$  イオン二次電池の構成 (図 2 上) を適用して  $LiTi_2O_4$  の超伝導-常伝導間の可逆的スイッチングを実証した。パルスレーザー堆積法で作製した  $LiTi_2O_4$  薄膜を負極に用いた電気化学セルを用いた。電解質から薄膜中へ  $Li$  イオンを挿入することでオーバードープ領域まで電子ドーピングしたところ、超伝導状態から常伝導状態へのスイッチングに成功した (図 2 下)。 $Li$  イオンを脱離すると元の超伝導状態に戻ること、挿入・脱離の繰り返して可逆性があることを確認した。本手法を  $Na$  イオンの電気化学セルに拡張し、遷移金属 ( $W$  や  $Nb$  など) を含む層状化合物に適用することで、超伝導体や金属絶縁体転移を示す新電子材料の探索の幅が広がるのが期待される。

(3) 当初予想しなかった新たな知見について以下に述べる。マグネリ相酸化チタン ( $\gamma\text{-Ti}_3O_5$  と  $Ti_4O_7$ ) は、電子格子相互作用が強く低温では絶縁体となるが、パイポーロン機構による超伝導が理論的に予測された物質である。薄膜形状でそれぞれの結晶構造を安定化させ、酸素欠損による電子ドーピングでこの相互作用を弱めれば超伝導状態が発現する可能性があるため、 $\gamma\text{-Ti}_3O_5$  薄膜、 $Ti_4O_7$  薄膜、ならびに  $TiO\text{-}Ti_2O_3\text{-}\gamma\text{-Ti}_3O_5$  からなる共晶薄膜の合成と電気特性を行った。パルスレーザー堆積法によりこれらの薄膜を合成し、SPRing-8 の高輝度光源と高分解 X 線回折計により結晶構造を同定した。還元条件下で合成

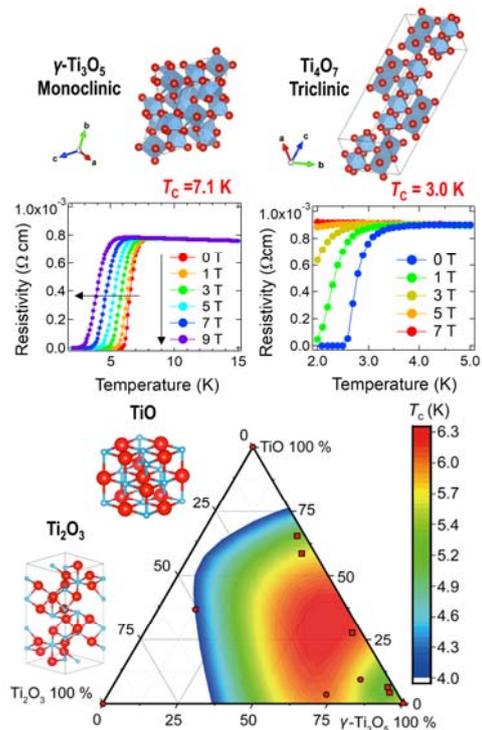


図 3 (上)  $\gamma\text{-Ti}_3O_5$  と  $Ti_4O_7$  の結晶構造および超伝導特性。(下)  $TiO\text{-}Ti_2O_3\text{-}\gamma\text{-Ti}_3O_5$  共晶薄膜の超伝導電子相図。

した薄膜では、低温での絶縁相形成が抑制されるとともに、極低温で超伝導状態が発現することを見出した(図3上)。また、共晶薄膜では各相の基板に対する各相の配向関係とともに、最高で6.5 Kの臨界温度を3成分系状態図の形で明らかにした(図3下)。本研究で発見した $\gamma$ -Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>は単純酸化物の中で最も高い超伝導転移温度を示す材料である。酸化チタンの持つ構造の多様性を活かすことで、さらに高い物性を持つ材料開発が可能となると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計18件)

- ① K. Yoshimatsu, O. Sakata, A. Ohtomo, "Superconductivity in Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and  $\gamma$ -Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> films", *Sci. Rep.* 査読有 **7**, 12544-1-6 (2017), DOI: doi:10.1038/s41598-017-12815-4.
- ② K. Yoshimatsu, H. Mashiko, N. Umezawa, K. Horiba, H. Kumigashira, A. Ohtomo, "Electronic structures and photoanodic properties of ilmenite-type MTiO<sub>3</sub> epitaxial films ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ )", *J. Phys. Chem. C* 査読有 **120**, 18717-18724 (2017), DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06076.
- ③ H. Kurokawa, K. Yoshimatsu, O. Sakata, A. Ohtomo, "Effects of phase fraction on superconductivity of low-valence eutectic titanate films", *J. Appl. Phys.* 査読有 **122**, 055302-1-8 (2017), DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.4997443.
- ④ K. Nakamura, H. Mashiko, K. Yoshimatsu, A. Ohtomo, "Impact of built-in potential across LaFeO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterojunctions on photocatalytic activity", *Appl. Phys. Lett.* 査読有 **108**, 211605-1-5 (2016), DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.4952736.
- ⑤ H. Mashiko, K. Yoshimatsu, T. Oshima, A. Ohtomo, "Fabrication and characterization of semiconductor photoelectrodes with orientation-controlled  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films", *J. Phys. Chem. C* 査読有 **120**, 2747-2752 (2016), DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10838.
- ⑥ K. Yoshimatsu, M. Niwa, H. Mashiko, T. Oshima, A. Ohtomo, "Reversible superconductor-insulator transition in LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> induced by Li-ion electrochemical reaction", *Sci. Rep.* 査読有 **5**, 16325-1-6 (2015), DOI: 10.1038/srep16325.

[学会発表] (計6件)

- ① A. Ohtomo, Electrochemically active metal-oxide devices (invited), European Advanced Energy Materials and Technology Congress, 2018.3.25-28, Stockholm, Sweden.
- ② A. Ohtomo, Epitaxial growth of low valence transition-metal oxides exhibiting novel

electronic states (invited), Symposium on Epitaxy of Complex Oxides & 21<sup>st</sup> American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2017.7.30-8.4, Santa Fe, USA.

- ③ A. Ohtomo, Tuning the electronic properties of oxide-semiconductor heterostructures (tutorial), Compound Semiconductor Week 2016, 2016.6.26-30, Toyama, Japan.

[図書] (計1件)

- ① 大友 明 他, 東京化学同人, 固体材料の科学(R. J. D. Tilley 著, Wiley, Understanding Solids の邦訳), 2018.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

http://www.ohtomo.apc.titech.ac.jp/

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

大友 明 (OHTOMO, Akira)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号: 1 0 3 4 4 7 2 2

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

松本 祐司 (MATSUMOTO, Yuji)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号: 6 0 3 0 2 9 8 1

組頭 広志 (KUMIGASHIRA, Hiroshi)

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号: 0 0 3 4 5 0 9 2

吉松 公平 (YOSHIMATSU, Kohei)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号: 3 0 7 1 1 0 3 0

(4) 研究協力者

増子 尚徳 (MASHIKO, Hisanori)

中村 研太郎 (NAKAMURA, Kentaro)

黒川 輝 (KUROKAWA, Hikaru)

相馬 拓人 (SOMA, Takuto)