

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04895

研究課題名（和文）金属と酸化物のナノコンポジット結晶を用いた革新的な水分解光電極の創製

研究課題名（英文）High efficiency water-splitting photoelectrode using metal nanopillars embedded in oxide thin films

研究代表者

高橋 竜太（TAKAHASHI, Ryota）

日本大学・工学部・准教授

研究者番号：80546573

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、酸化物薄膜の中に金属のナノピラー構造を自己組織的に成長させ、水分解光電極材料として応用を図り、光電極の高効率化を目指す。特に、金属と酸化物の界面がショットキー接合となる材料を組み合わせる材料を選び出し、光励起されたフォトキャリアをホールと電子にそれぞれ電荷分離する空乏層として機能させる。3次元的に張り巡らされたショットキー接合を光電極薄膜の内に自己組織プロセスによって無数に分散した光電極を作製し、水素合成の高効率化を実現させる。特にSrTiO₃ベースの可視光応答光触媒に注目し、水の中で化学的に安定な単結晶薄膜を用いた革新的な光電極材料を作り出すことを目的とする。

研究成果の学術的意義や社会的意義

再生可能なエネルギーの開発は地球全体のエネルギーを考える上で重要であるのは言うまでもなく、安全かつ地球の温暖化を防ぐエネルギー材料の開発が求められている。その一つの候補が水素エネルギーである。トヨタの水素自動車“ミライ”で知られているように、燃料電池や自動車において、すでに実用段階に入っている。このような水素エネルギーがより広く人間社会に普及していくには製造、輸送、貯蔵、供給をはじめとするインフラ関連の技術開発から、大学レベルでの基礎的な科学研究まで、それぞれの研究の重要性が増しつつある。

研究成果の概要（英文）：In this study, I aim to improve the efficiency of photoelectron by growing metal nano pillar structure in an oxide thin film by using a self-organizing method and applying it as a water splitting photoelectron material. In particular, a material with a Schottky junction at the interface between the metal and the oxide is selected, and the photo-excited photo carrier is made to function as a depletion layer for separating charges into holes and electrons. A number of photoelectrons with three-dimensional Schottky junctions dispersed in a photoelectron thin film by a self-assemble process are fabricated to realize high efficiency of hydrogen synthesis. Here, I particularly focus on SrTiO₃ based visible light responsive photocatalysts, and aim at creating innovative photoelectrode material using chemically stable single crystal thin films.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：水分解光電極 水素合成 酸化物エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

再生可能なエネルギーの開発は地球全体のエネルギーを考える上で重要であるのは言うまでもなく、安全かつ地球の温暖化を防ぐエネルギー材料の開発が求められている。現在、主流である火力発電は CO_2 生成、原子力発電は核廃棄物という点で、将来のエネルギー材料として利用し続けるのは難しく、新しいサステナブルな代替エネルギーが必要になってきている。そんな問題を解決する一つの候補が水素エネルギーである。質量あたりのエネルギー密度はガソリンの約 3 倍と言われ、石油や天然ガスに比べても非常に高い。宇宙ロケットや航空機燃料で積極的に使うべく、研究が進められている。また、一部ではトヨタの水素自動車“ミライ”で知られているように、燃料電池や自動車において、すでに実用段階に入っている。最近では水素ステーションなどのインフラも全国に普及し始め、東京オリンピックを機に水素ガスの需要は飛躍的に伸びようとしている。一方で水素エネルギーがより広く人間社会に普及していくには製造、輸送、貯蔵、供給をはじめとするインフラ関連の技術開発から、大学レベルでの基礎的な科学研究まで、それぞれの研究の重要性が増しつつある。

水素の製造という点では現在、最もよく利用されているのはメタンガスを改質し、水素を製造する方法である。しかしながら、この方法では水素の生成とともに二酸化炭素も発生してしまい、環境に優しい方法とは言えない。また、高校の化学の教科書にも掲載されている水の電気分解を利用し、夜間の余剰電力を用いて水素を製造する方法も取られているが、反応の効率が非常に悪いため、新しい製造手法の開発が必要になってきている。その代替技術として注目されている技術の1つが可視光応答水分解光電極である。1970年代に東京大学工学部の本田先生、藤島先生によって発見された化学反応である。しかし、当時の反応効率は非常に悪く、実用化を目指すためにはいかにして効率を上げるかが技術課題となっていた。さらに、遷移金属酸化物のバンドギャップは d 軌道と酸素の $2p$ 軌道に支配されるため、そのギャップは大きく、紫外線にしか応答しないなどの問題も知られている。

2. 研究の目的

本研究ではパルスレーザー堆積法を用いて、酸化物薄膜の合成中の自己組織化プロセスを駆使し、金属のナノ柱状結晶を酸化物薄膜の中に埋め込んだ構造の作製を試みる。このような自己組織化現象はペロブスカイト酸化物の中にスピネル構造のナノ柱状結晶が自己組織化する現象として広く知られている。これまでに我々が行ってきた研究では層状ペロブスカイト $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ の中にスピネル構造 CoFe_2O_4 の化合物を析出させ、マルチフェロイック材料として利用してきた(A. Imai, R. Takahashi, ACS Nano, 7, 11079 (2013))。同様な自己組織化現象はペロブスカイト薄膜の中に金属のナノ柱状結晶を析出するプロセスとしても期待できる。もし、このようなナノ構造が水分解光電極に応用できれば、金属が助触媒として機能するだけでなく、金属酸化物をペロブスカイト層にドーピングすることで可視光応答性を持たせる役割にもなり、水素を合成するための光電極としては理想的な構造と言える。

3. 研究の方法

パルスレーザー堆積法を用いて光電極薄膜を作製した。エキシマレーザーによる紫外線レーザーを $\text{SrTi}_{0.95}\text{Ir}_{0.05}\text{O}_3$ の焼結体に集光し、アブレーションすることによって高温に加熱した導電性を持つ $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に薄膜を堆積した。堆積した薄膜は X 線回折、原子間力顕微鏡、断面 TEM 分析を用いて構造評価を行い、光電極特性の評価は Cyclic Voltammetry を用いて行った。特にナノ柱状結晶が析出する熱力学的条件として薄膜堆積中の温度と酸素圧を系統的に最適化し、原子間力顕微鏡 (AFM) のイメージからナノピラー構造の堆積を確認する実験を行った。

4. 研究成果

(1) Ir 金属のナノピラー構造を含む $\text{Ir}:\text{SrTiO}_3$ 薄膜の光電極

薄膜の作製条件を最適化することで、図 1 の通り、金属 Ir をナノ柱状結晶として光触媒 $\text{Ir}:\text{SrTiO}_3$ 単結晶薄膜の中に埋め込んだ構造を作製することに成功した。5nm の太さを持つ金属のナノ柱状構造が Ir がドーピングされた SrTiO_3 薄膜の中に自己組織的に成長していることがわかった。Ir は fcc の結晶構造を有し、ペロブスカイト構造を類似した格子定数を示している。そのため、Ir はペロブスカイトの母体結晶の中で単結晶的にエピタキシャル成長していることも確認された。断面 STEM 像を見ると、Ir は原子番号が大きいため、白く観察され、基板から柱状結晶として確認される。

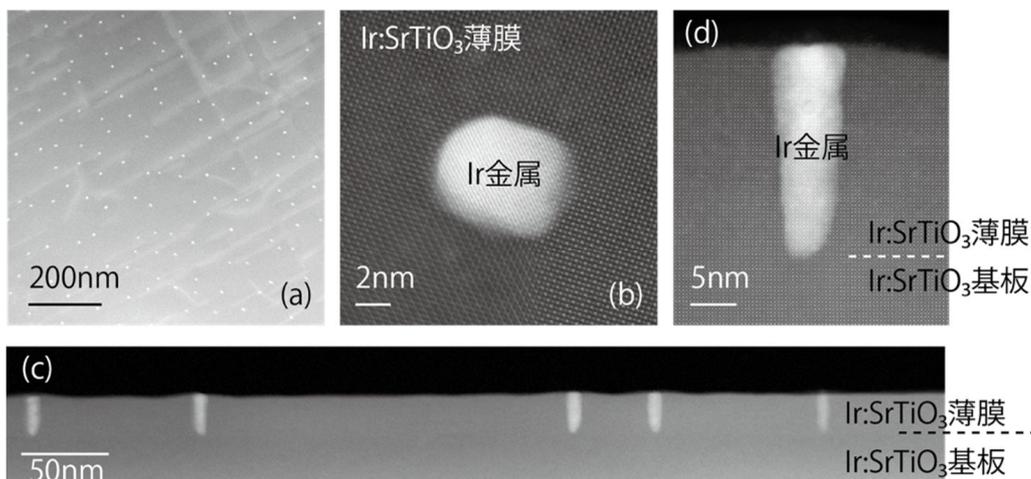


図1 Ir 金属のナノピラー構造を有する Ir:SrTiO₃ 光電極の断面 HAADF-STEM 像
(a)(b) Plan-view イメージ。(c)(d) 断面イメージ。

光触媒は太陽光などの光が照射すると、酸化力を持つ正孔と還元力を持つ電子が発生し、水を分解したり、有害物質を分解するなど、いろいろな化学反応(酸化還元反応)を引き起こすことができる半導体材料である。水分解光電極では水を酸化、還元することで、それぞれ酸素と水素を発生する。申請者らの研究で見出された金属ナノ構造を持つ光電極では、主に Ir と SrTiO₃ の組み合わせに注目した。SrTiO₃ は 3.2eV のバンドギャップを持つ半導体材料であり、紫外線にしか応答しない光触媒材料である。Ir が SrTiO₃ の Ti のサイトにドーピングすると、バンドギャップは 2.0eV になり、可視光に反応する光触媒となる。5eV の仕事関数を持つ Ir と 4.2eV の電子親和力を持つ Ir:SrTiO₃ がその界面においてショットキー接合を形成する。光を照射によって発生するホール電子対はショットキー界面周辺の内部電界によって、ホールと電子に電荷分離する。ホールは Ir のナノ柱状結晶の中を通過して薄膜表面に到達し、水分子と反応し分解する。このナノ柱状結晶を薄膜の中に無数に分散することによって、水の分解反応を促進することができた。吸収した光エネルギーを化学エネルギーに変換した効率のことを意味する“内部量子効率”は可視光領域において 80% を越す高い効率を実証することができた。

Ir 金属の役割はショットキー接合を形成する以外に、結晶成長を促進する鼻葉の役割も担っていることが分かった。パルスレーザー堆積法などの気相プロセスを用いて SrTiO₃ 薄膜を合成すると、Sr と Ti の比が 1 対 1 からズレてしまい、薄膜結晶の中に欠陥が多く生成してしまう。そのため、我々の断面 TEM 像を見ると SrTiO₃ 基板上に堆積した SrTiO₃ 薄膜にもかかわらず、欠陥が多く薄膜層に存在し、基板との界面が明瞭になる。しかし、Ir 金属のナノ構造を有する薄膜では、Ir 金属が SrTiO₃ 薄膜の結晶成長を促進し、TEM 像をみても薄膜-基板の界面を見つけるのが難しいほど、結晶性が高いサンプルが成長している。つまり、Ir 金属がフラックス融液のように薄膜の単結晶合成を促進する役割を担っている。薄膜の結晶性の向上に伴い、光誘起されたフォトリニアの寿命も長くなり、光電極の機能を向上させていると考えられる。

(2) Ir 以外の貴金属ナノピラー構造が析出した SrTiO₃ 薄膜の合成

上記の Ir 金属を含むナノピラー試料では 1mTorr の酸素圧、700 の基板温度が最適であった。この成膜条件をベースに Pt, Pd, Rh 金属のナノピラー構造を自己組織的にパルスレーザー堆積手法を用いて作製することを試みた。原料となる焼結体には SrTi_{0.95}Pt_{0.05}O₃, SrTi_{0.95}Pd_{0.05}O₃, SrTi_{0.95}Rh_{0.05}O₃ を利用し、酸素圧、基板温度を系統的に変更し、最適化を行った。この堆積条件のスクリーニングから、Pt の場合は、1mTorr の酸素圧、1100 付近、Pd の場合は 1x10⁻⁶Torr の酸素圧、700 付近、Rh 金属の場合は 1mTorr の酸素圧、900 付近でナノピラー構造が自己組織化したことがわかった。

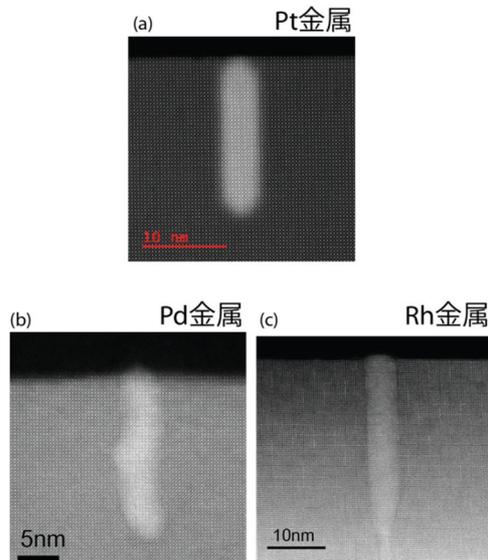


図 2 (a)Pt: SrTiO₃(b)Pd: SrTiO₃(c)Rh: SrTiO₃ 薄膜試料の断面方向の HAADF-STEM 像

Ir 金属のナノピラー構造と同様に Pt, Pd, Rh 金属のナノピラー構造が SrTiO₃ 薄膜の中に成長していることが判明した(図 2)。ナノピラー構造のサイズは Ir 金属の時と同様に、5nm ぐらいの太さであり、Ir 金属のナノピラー構造の成長と同様に初期成長から連続して貴金属の析出が発生していると考えられる。また、SrTiO₃ 薄膜と SrTiO₃ 基板の界面を詳しく見てみると、TEM 像のコントラストにほとんど変化が観察されなかった。つまり、薄膜内部には化学組成のズレによる格子欠陥がないことを示しており、ナノピラー構造の生成によって結晶性が向上していることを意味している。

パルスレーザー堆積法を用いて作製した貴金属ナノピラー構造を有する SrTiO₃ 薄膜の光電極特性を評価した。Ir 金属を含む際は、可視光応答性があり、ピラーの析出によって光電極特性が著しく向上する 2 つの現象が観測された。本研究で作製した試料について同様な光電極特性の評価を行ったところ、上記の 2 つの作用を同時に観測することはできなかった。Pt と Pd 金属のナノピラー構造を有する試料では、Pt と Pd が SrTiO₃ 薄膜のマトリックス層の中にドーパされなかったため、バンドギャップ内に不純物準位が形成せず、可視光応答性が観測されなかった。また、Rh 金属のナノピラー構造を持つ試料では、Rh が SrTiO₃ 薄膜のマトリックス層の中にドーパされ、可視光応答性が観測された。しかしながら、Rh: SrTiO₃ 薄膜は p 型半導体的な伝導性を示すため、仕事関数が大きい Rh 金属と Ohmic な界面を形成する。そのため、ナノピラー構造が析出することによる光電極反応の増強作用は観測されることはなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Takahashi Ryota, Lippmaa Mikk	4. 巻 57
2. 論文標題 Pyroelectric detection of ferroelectric polarization in magnetic thin films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 0902A1 ~ 0902A1
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.0902A1	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 -
1. 著者名 Bolstad T, Kj?rnes K, Raa K, Takahashi R, Lippmaa M., Tybell T	4. 巻 6
2. 論文標題 Synthesis and characterization of (111)-oriented BaTiO3 thin films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Research Express	6. 最初と最後の頁 056409 ~ 056409
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2053-1591/ab0221	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Lee Mihee, Arras Remi, Takahashi Ryota, Warot-Fonrose Benedicte, Daimon Hiroshi, Casanove Marie-Jose, Lippmaa Mikk	4. 巻 3
2. 論文標題 Noble Metal Nanocluster Formation in Epitaxial Perovskite Thin Films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 2169 ~ 2173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.7b02071	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 該当する
1. 著者名 Takahashi Ryota, Lippmaa Mikk	4. 巻 9
2. 論文標題 Thermally Stable Sr2RuO4 Electrode for Oxide Heterostructures	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 21314 ~ 21321
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acсами.7b03577	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Osawa N., Takahashi R., Lippmaa M.	4. 巻 110
2. 論文標題 Hole trap state analysis in SrTiO ₃	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 263902 ~ 263902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4991015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lippmaa Mikk, Kawasaki Seiji, Takahashi Ryota, Yamamoto Takahisa	4. 巻 59
2. 論文標題 Noble metal clustering and nanopillar formation in an oxide matrix	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 010501 ~ 010501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab57e2	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 -

1. 著者名 Kawasaki Seiji, Takahashi Ryota, Lippmaa Mikk	4. 巻 123
2. 論文標題 Gradient Carrier Doping as a Method for Maximizing the Photon-to-Current Efficiency of a SrTiO ₃ Water-Splitting Photoanode	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 15551 ~ 15556
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b02546	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Ryota Takahashi, Mikk Lippmaa
2. 発表標題 Thermally stable Sr ₂ RuO ₄ electrode for ferroelectric BaTiO ₃ and photocatalytic Rh:SrTiO ₃ films
3. 学会等名 Material Research Society Fall meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋竜太、李智蓮、リップマー ミック
2. 発表標題 PLD 手法を用いた SrTiO ₃ 薄膜の成長における He ガスの効果
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋竜太
2. 発表標題 強誘電体薄膜の高温堆積とフレキシブル化
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋竜太
2. 発表標題 高効率水素製造光触媒を実現した新奇薄膜構造 ~高分解能STEM観察ではじめて判ったナノピラー構造~
3. 学会等名 平成29年度ナノテクノロジープラットフォーム総会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋竜太
2. 発表標題 焦電性測定による磁性強誘電体の開発
3. 学会等名 ポスト新機能物質開発のための戦略会議（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryota Takahashi
2. 発表標題 Self-assembled metal nanopillars embedded in oxide semiconductor photoelectrode for photoelectrochemical water splitting
3. 学会等名 Conference on electronic and advanced materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryota Takahashi
2. 発表標題 Self-assemble metal nanopillars embedded in photoelectrochemical water splitting photoelectrodes
3. 学会等名 International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryota Takahashi
2. 発表標題 Ferroelectricity in ferromagnetic La ₂ NiMnO ₆ thin films
3. 学会等名 Korea Physics Society Spring meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryota Takahashi
2. 発表標題 Ferroelectric properties in ferromagnetic La ₂ NiMnO ₆ thin films
3. 学会等名 Korea-China-Japan Symposium on Complex Oxide Thin Films and Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋竜太、Mikk Lippmaa
2. 発表標題 BaTiO ₃ 薄膜中の欠陥構造によって変化する自発分極の向き
3. 学会等名 第78回応用物理学学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 細川喜久、高橋竜太、組頭広志、Mikk Lippmaa
2. 発表標題 Rh:SrTiO ₃ 薄膜におけるRhの価数観測
3. 学会等名 第78回応用物理学学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryota Takahashi
2. 発表標題 A-site driven ferroelectricity in ferromagnetic double perovskite
3. 学会等名 Asia-Pacific PFM 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------	---------------------------	-----------------------	----