

令和 3 年 6 月 29 日現在

機関番号：71301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04761

研究課題名（和文）特異な構造を自己形成する鉄酸化物薄膜の開発と光触媒機能の発現

研究課題名（英文）Development of iron oxide thin films with specific hetero-structure self-formed and expression of photocatalytic function

研究代表者

阿部 世嗣 (ABE, Seishi)

公益財団法人電磁材料研究所・その他部局等・研究員（移行）

研究者番号：20202666

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：可視光応答型光触媒として、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は有望な候補材料の一つである。従来、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の荷電担体は容易に再結合するため光触媒機能に課題があった。本研究課題では、Geを添加したFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>薄膜を大気中で熱処理すると、100nm以上の凹凸構造を有する $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層とGeを含むFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層から構成される特異構造が自己形成され、電気的整流性を発現することを見出した。すなわち、特異構造は、ヘテロ界面においてpn接合を形成することが示唆された。また、有機ガスと当該材料を専用容器に封じて白色LED光を照射すると、当該ガスが単調に減少し、可視光応答型の光触媒機能を発現することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒として普及しているTiO<sub>2</sub>は紫外光応答型の材料であるため、現在、可視光応答型の光触媒材料が盛んに研究されている。 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は候補材料の一つであるが、荷電担体の移動度が比較的低く光触媒機能に課題があった。本研究課題において提案した手法は、申請者の研究過程において独自に見出され、鉄酸化物から構成される特異構造を比較的簡単に作製することが可能である。したがって、当該材料を可視光応答型光触媒に応用できる可能性があり、また、ありふれた元素である「鉄」を利用することから、サステナブル社会の実現に寄与すると考えられる。

研究成果の概要（英文）： $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which works under visible-light, is one of the candidates. Up to now,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has relatively low photocatalytic activity due to that created carriers are easily recombined. It was found that a specific structure containing a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer with surface roughness exceeding 100 nm and a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> layer with an inclusion of Ge was formed and exhibited electrical rectification, when Ge-added Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films were heat-treated in air. It was revealed that the specific structure exhibited photocatalytic activity under visible-light, when LED white light was irradiated to a designed container, in which a formaldehyde gas was inserted.

研究分野：材料工学

キーワード：鉄酸化物 薄膜 スパッタリング 耐酸化性 大気中熱処理 ヘテロ構造 光触媒

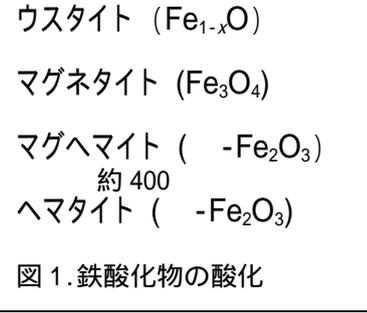
## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

鉄酸化物は、酸化の進行とともに、 $Fe_{1-x}O$  (ウスタイト)、 $Fe_3O_4$  (マグネタイト)、 $-Fe_2O_3$  (マグヘマイト) を経て、約 400 で不可逆的に  $-Fe_2O_3$  (ヘマトイト) に相転移し安定化する (図 1)。酸化の度合いに応じて多様な特性を発現することが知られており、 $Fe_3O_4$  は強磁性体、 $-Fe_2O_3$  は強磁性半導体、 $-Fe_2O_3$  は半導体である。このような機能性材料としての観点に加え、ありふれた元素である「鉄」を用いた材料であることから、サステナブル社会の実現に向けて注目される材料群である。

従来、光触媒として普及している  $TiO_2$  は紫外光応答型材料であり、地上に降り注ぐ太陽光の僅か 5~6% しか触媒反応に利用されない。そこで、可視光応答型光触媒の開発が盛んに行われている。 $-Fe_2O_3$  は n 型の伝導型を有し、また、禁制帯幅が 2.2eV であることから太陽光の最大照射量のエネルギー位置に整合し、有望な可視光応答型光触媒材料の候補である。しかし、荷電担体の移動度が比較的低く、生成される荷電担体の多くは電極に至る過程で再結合し、結果として光触媒反応が低いことが課題である。これを解決する方法の一つに p 型半導体を用いた pn 接合化が挙げられる。すなわち、ヘテロ界面では空乏層が形成され、電子と正孔を両極に分離し再結合を抑制することができる。pn 接合化には、一般に、p 型半導体と  $-Fe_2O_3$  の積層化が不可欠である。単体で使用可能な  $TiO_2$  に対して競争力を獲得するためには、異なる伝導型を有する同一材料群を用いつつ、低コストの手法を開発することが望ましい。他方、光触媒には薄膜形態と粉末形態があり、薄膜形態では窓材や鏡材へのコーティング等が比較的容易である長所を有する。この際、表面形態が極めて重要であり、光触媒反応を活性化するために、通常、凹凸構造を表面に導入することで Surface-to-Volume を増大させる。したがって、 $-Fe_2O_3$  を可視光応答型光触媒として適用するためには、pn 接合化、表面凹凸形状の導入が望まれ、かつ、これらの必要条件を簡素な手法で同時に実現することが望ましい。



### 2. 研究の目的

本研究課題では、100nm 以上の段差を有する表面凹凸構造と pn 接合を同時に実現する自己積層化鉄酸化物薄膜の開発、および可視光応答型の光触媒機能の発現を目的とする。具体的には、当該構造の形成には鉄酸化物の耐酸化性を発現することが不可欠であり、添加元素として効果が期待される元素について、耐酸化性と形成される特異構造を明らかにする。次に、最適な添加元素について詳細に添加濃度を変化させて耐酸化性を検討し、添加濃度を最適化する。また、得られた試料の光触媒特性を検討し、当該手法により作製した鉄酸化物薄膜の可視光応答型光触媒としての評価を行う。

### 3. 研究の方法

薄膜作製は、高周波スパッタリング装置を用いて行った (図 2)。ターゲット材として 4 インチの  $Fe_3O_4$  円盤を用い、添加元素として金属チップ (5mm) を設置した複合ターゲットとした。また、あらかじめ、 $1.5 \times 10^{-7}$  Torr の真空度まで排気した後、成膜雰囲気として Ar を用い、2mTorr のガス圧で所定時間の成膜を行った。また、基板としてガラス板 (0.5mm 厚・Corning 社製) を用い、成膜中は水冷を行った。次に、成膜された薄膜試料について、所定の温度に保持した電気炉で所定時間の大気中熱処理を行った後、空冷して各種評価用の試料とした。すなわち、組成をエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 装置により分析し、薄膜構造を X 線回折装置により同定し、磁化を振動磁力計、光透過率を紫外可視赤外分光光度計、電気的特性を電流-電圧測定装置および光触媒特性をフーリエ変換赤外分光装置により測定した。また、薄膜の断面観察および組成マッピングを、高角散乱環状暗視野走査型透過電子顕微鏡装置 (HAADF-STEM) および EDS により行った。

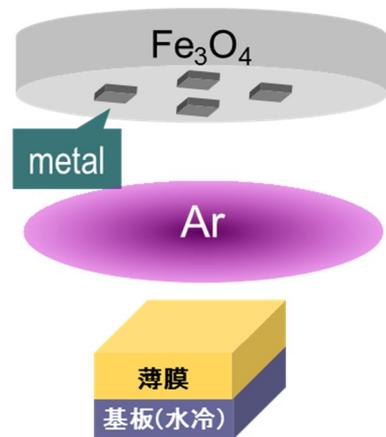


図 2 本研究で用いた高周波スパッタリング法の模式図

### 4. 研究成果

はじめに、鉄酸化物の特異構造の形成と添加元素の関係について検討を行った。この際、添加

元素として Ge, Mo, W および Mg を用い、ターゲットとして  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  円盤上に各元素チップを設置した。次いで、400 の温度に保持した電気炉で大気中熱処理を行った。図 3 は、典型的な結果として、Ge を添加した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜と無添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜の熱処理時間に対する磁化の変化を示す。図より、無添加の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜では熱処理時間の経過と共に磁化が急激に減少し、約 1 日の熱処理で磁化をほぼ消失する。これは、出発試料の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が大気中の熱酸化で  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  に相転移するためである。これに対し、Ge を添加した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜では、500 日間の熱処理でも磁化が保持され、耐酸化性を発現することがわかる。また、所定時間経過後の磁化は、Ge, Mo, W, Mg の順に保持される傾向を示し、Ge 添加において、500 日間熱処理後の磁化は 3.7kG であった。この値は、出発試料の磁化(3.5kG)よりも大きく、大気中熱処理により磁化が増加することがわかる。また、比較的高い熱処理温度では、急激に磁化が減少する傾向を示し、比較的低い熱処理温度では、磁化が保持される傾向を示す。この際、磁化の大きさが 2kG まで低下した際の熱処理時間を測定し、熱処理温度と当該時間の関係が線型であると仮定して見積もられた活性化エネルギーを表 1 に示す。無添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜は 195kJ/mol であるのに対し、Ge 添加において最も大きく、490kJ/mol であった。これは、約 2.5 倍の大きさであり、最も耐酸化性に優れることが明らかになった。図 4 は、Ge 添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜を 400 において 500 日間の大気中熱処理を施した際の HAADF-STEM 像と組成マッピングを示す。HAADF-STEM 像では、段差 100nm 以上の凹凸構造が薄膜表面に形成されていることがわかる。組成マッピングでは、Fe と O が薄膜全体に分布するのに対し、Ge は表面の凹凸構造にほぼ存在しない。電子回折では、表面の凹凸構造は  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  であり、内部は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であった。すなわち、薄膜は、凹凸構造を有する

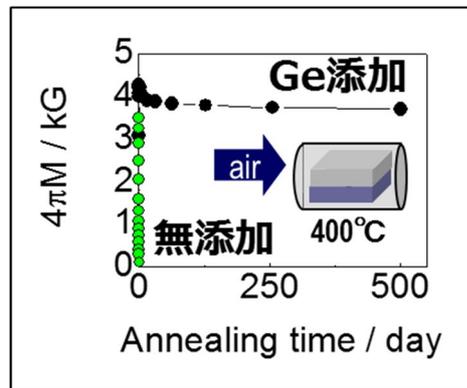


図 3 熱処理時間に対する磁化の変化

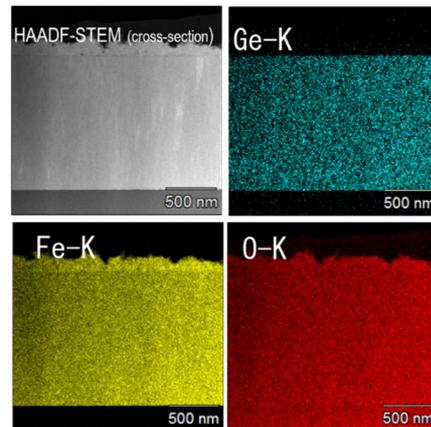


図 4 Ge 添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜を 500 日間大気中で熱処理した後の断面観察像と組成マッピング

$-\text{Fe}_2\text{O}_3$  層と Ge を含む  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層とのヘテロ構造を自己形成する。熱処理の開始時の断面観察像では、平坦な表面を有することから、大気中熱処理の過程で表面の凹凸構造を有する  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  層が形成されたことが示唆される。当該凹凸構造は、ナノスケールの分布と 100nm 以上の段差を有することから、surface-to-volume の観点においても有効であると考えられる。また、状態図から、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  は全率固溶体であるのに対し、 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  と Ge は非固溶であることから、図 4 において、添加した Ge が内部の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層のみに存在することは良好に一致する。すなわち、特異構造の形成には、耐酸化性を発現する元素の添加が不可欠となる。また、図 5 は、Ge を添加した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜を大気中で熱処理することにより得られた特異構造の電流-電圧特性を示す。この際、測定は 2 電極のポイントコンタクトで行い、一方の電極は、薄膜表面の一部に Ag ペーストを滴下することにより内部の Ge を含む  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層に直接コンタクトさせた。図より、当該構造は電気的な整流性を発現し、Ge を含む  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層が p 型、表面の  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  層が n 型の伝導型を有し、ヘテロ界面において pn 接合を形成していることが示唆された。他方、大気中で 323 日間熱処理した Mo, W および Mg 添加試料の断面観察像では、Ge 添加試料と同様に凹凸構造を有する  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  層を表面に形成し、各添加元素はほぼ存在しない。また、添加元素が存在する領域では  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  が形成

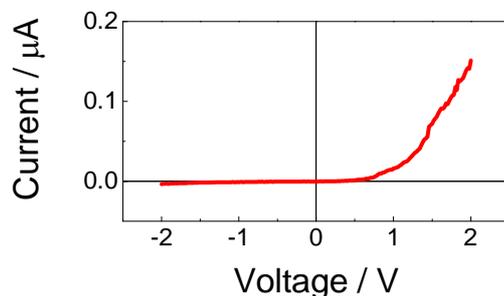


図 5 Ge を添加した鉄酸化物の特異構造の電流-電圧特性

表 1 添加元素と活性化エネルギーの関係

M	at. %	kJ/mol
Pure	0	195
Ge	5.3	190
Mg	5.1	216
W	1.3	247
Mo	1.3	378

される。これらの結果から、添加したすべての元素においてヘテロ構造を形成するが、Ge 添加においてのみ、出発試料である  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層が保持されることから、最適な添加元素は Ge であると考えられる。

次に、添加濃度と耐酸化性の関係について検討を行った。添加元素として、耐酸化性で最も良好な結果が得られた Ge を選択し、濃度を種々変化させて大気中熱処理を行った。薄膜の作製は高周波スパッタリング法を用いて成膜し、次いで、500 で大気中熱処理を行った。図 6 は、大気中で熱処理を行った際の磁化の大きさと Ge 添加濃度の関係を示す。成膜状態 (start) の磁化はピークを伴って変化し、約 2.5at.% 付近において最大となることわかる。無添加の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜と比較して Ge を少量添加した際に磁化が増加する理由として、無添加の薄膜に含まれる  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  の X 線回折ピークが Ge 添加により消失することによると考えられる。また、比較的低 Ge 濃度では熱処理時間の経過と共に磁化は単調に減少するのに対し、磁化が最大となる Ge 濃度付近では、一旦、10min の熱処理において成膜状態よりも磁化が増加した後、熱処理時間の増加と共に緩やかに減少する傾向を示す。この初期過程における磁化の増加の起源として、比較実験を行った結果、添加した Ge の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中へのサイト占有化と化学量論的組成の酸素補償であることが示唆された。また、熱処理時間に対し最も耐酸化性を有する濃度は、成膜状態において最も磁化の大きい濃度と一致する。

耐酸化性の発現により形成される特異構造が、薄膜形態に限定される現象であるかどうかを確認するために、焼結体についても検討を行った。すなわち、市販の原料 ( $\text{GeO}_2 \cdot \text{Fe}_{1-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) を混合し、プレス成型した後、透明石英管中に真空封入を行った。次いで、1000 で 48h 熱処理した後、水焼き入れし、単相の固溶体を得た。次いで、500 で大気中熱処理を行った。その結果、Ge を含まない  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  では、熱処理時間の経過と共に急激に磁化が減少し、 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  に相転移するのに対し、 $x=0.2$  ( $\text{Ge}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) では比較的磁化が保持され、耐酸化性を発現する。また、透過型電子顕微鏡を用いた構造観察では、表面に  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  相と、内部に Ge を含む  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相が形成され、薄膜と類似した構造が形成される。すなわち特異構造は、薄膜や焼結体の形態に依存しない、本質的な挙動として形成されることが明らかになった。

次に、特異構造を有する鉄酸化物薄膜の光触媒機能について検討を行った。試料として、最も耐酸化性に優れる添加濃度として、Ge を 2.5at.% 添加した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜を成膜し、次いで、500 に保持した電気炉で大気中熱処理を行った。光触媒評価として、試料を専用容器に挿入し、真空排気した後、酸素ガスで置換し、所定濃度のホルムアルデヒドガスを充填した。この際、ホルムアルデヒドガス源としてパラホルムアルデヒド固体試料を用い、約 85 に加熱することで発生するガスを用いた。専用容器への当該ガスの充填は、フーリエ変換赤外吸収分光装置を用いてスペクトル強度をモニタリングしつつ、吸光度が約 0.01 に達するまで充填した。別途、当該濃度を高速液体ガスクロマトグラフ装置により分析を行った結果、約 90ppm の濃度に相当する。また、光源として白色 LED 照明を用い、光源強度を 20000lx とした。図 7 は、白色 LED 光を所定時間照射した際の赤外吸収スペクトルを示す。ホルムアルデヒドは波数  $2800\text{cm}^{-1}$  付近に吸収ピーク群を有し、照射時間の経過と共に減少する傾向を示す。白色 LED 光は、ほぼ紫外線フリーの光源であることから、Ge を添加した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜を大気中熱処理することにより形成される特異構造は、可視光応答型の光触媒としての機能を発現することが明らかになった。

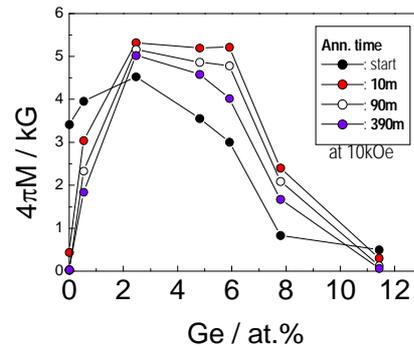


図 6 大気中で熱処理を行った際の磁化と Ge 濃度の関係

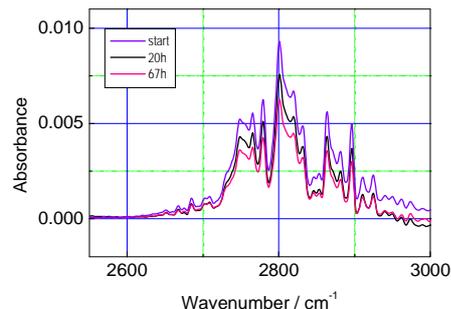


図 7 白色 LED 光を照射した際のホルムアルデヒドガスの赤外吸収スペクトル

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 0件）

1. 著者名 Seishi Abe	4. 巻 465
2. 論文標題 Ge-doped magnetite thin films with an enhanced resistance to oxidation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 25 ~ 32
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmmm.2018.05.089	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11件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 阿部世嗣
2. 発表標題 耐酸化性を発現するGe添加鉄酸化物薄膜における添加濃度の最適化
3. 学会等名 日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阿部世嗣
2. 発表標題 GexFe3-xO4固溶体の作製と大気中熱処理によるヘテロ構造化
3. 学会等名 日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Seishi Abe
2. 発表標題 Oxidation resistance of Fe3O4 thin films doped with metal elements
3. 学会等名 International Symposium of Chemical Engineering and Materials (SICHEM 2018), Bucharest, Romania (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Seishi Abe
2. 発表標題 Iron oxide thin films doped with metal elements
3. 学会等名 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR 2018), Incheon, South Korea (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 阿部せ嗣
2. 発表標題 GexFe3-xO4固溶体粉末の大気中熱処理による特異構造の形成
3. 学会等名 日本金属学会・春期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 阿部世嗣
2. 発表標題 マグネタイト薄膜の耐酸化性とGe添加濃度の関係
3. 学会等名 日本金属学会・秋期講演大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計4件

産業財産権の名称 光触媒	発明者 阿部世嗣	権利者 公益財団法人電磁材料研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-016034	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 複合鉄酸化物薄膜およびその製造方法	発明者 阿部世嗣	権利者 公益財団法人電磁材料研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-243057	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 複合鉄酸化物焼結体および複合鉄酸化物粉末ならびにこれらの製造方法	発明者 阿部世嗣	権利者 公益財団法人電磁材料研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-243058	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 pn接合素子用の複合鉄酸化物薄膜および光触媒活性物質用の複合鉄酸化物薄膜	発明者 阿部世嗣	権利者 公益財団法人電磁材料研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-145344	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

researchmap  
<https://researchmap.jp/>  
 公益財団法人電磁材料研究所  
<http://www.denjiken.or.jp/>

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------