

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010 年度

課題番号：20360294

研究課題名（和文） エピタキシャル二酸化チタンヘテロ電極の光電気化学

研究課題名（英文） Photoelectrochemistry of hetero-structured epitaxial TiO₂ electrodes

研究代表者

松本 祐司（MATSUMOTO YUJI）

東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号：60302981

研究成果の概要（和文）：

本研究では、TiO₂ とその関連材料の単結晶・エピタキシャル薄膜を用いた光電気化学研究を通じて、以下の成果を得た。

- (1) TiO₂ の誘電率が電界に依存することを初めて明らかにした。
- (2) パルスレーザ堆積装置と電気化学システムが複合化した新装置を開発し、電気化学的手法による TiO₂ 薄膜中の酸素欠損分布のその場定量評価に成功した。
- (3) TiO₂ 中の V が還元サイトとして、銀の光析出反応を促進することを明らかにした。
- (4) Nb を高濃度に添加した SrTiO₃ と TiO₂ の光酸化作用を利用して、クラスレート型の銀酸化物の合成に成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this research PJ, we have got the following achievements through studies on photoelectrochemistry of TiO₂ and its related titanates single crystals and epitaxial films.

- (1) Electric field dependent permittivity of TiO₂ was first found via electrochemical approach.
- (2) A new PLD-EC system was developed for in situ electrochemical analysis of oxygen vacancy dynamics in TiO₂ films.
- (3) The role of V dopant in photodeposition of Ag on V:TiO₂ films was revealed.
- (5) A new synthesis route by photocatalysis was discovered for silver-oxide clathrate.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2009 年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：表面・界面物性、光電気化学

1. 研究開始当初の背景

(1) 1969 年の Honda&Fujishima[1]らによる、n 型の二酸化チタンルチル単結晶を用いた水の光分解の発見は、酸化物半導体単結晶

電極を用いた電気化学研究の先駆けと言える。それ以来、TiO₂ は光触媒や太陽電池材料として注目され応用開発が進んできた。光触媒や太陽電池は、光で励起された電子と正孔を利用したエネルギー変換システムである

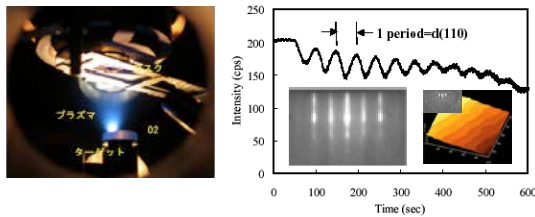


図1：PLD法と二酸化チタン(110)超平坦基板とその上のTiO₂薄膜のRHEED振動観察に拠る層状成長

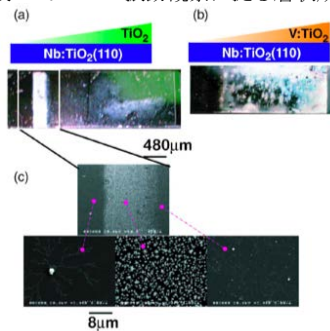


図2：Nb:TiO₂(110)上のTiO₂、V:TiO₂薄膜の光触媒膜厚依存性

点で、応用上、解決されるべき共通の課題がある。1つは、光の有効利用の観点から、できるだけ幅広い太陽光の可視域の光応答性を持たせること。Crドープの可視光応答型の光触媒やRu有機色素を用いた色素増感型太陽電池の開発はその一例である。もう1つは、電子-正孔のヘテロ界面での輸送過程の高効率化である。光触媒では、高効率の酸化・還元サイトの形成に助触媒が必要不可欠である。また、色素増感太陽電池では、有機二酸化チタン、および有機電解溶液ヘテロ界面での電荷移動が発電効率を支配する要因の1つとなっている。有機太陽電池では、pn層の間にLiFを数原子層挿入すると効率が向上する、との報告もある。最近では可視光応答型光触媒の開発でも、Zスキームと呼ばれる異種材料間の2光子過程を利用するものが注目され、異種材料の界面での電荷移動の制御がますます重要になってきている。

(2) 申請者は、光触媒における異種材料間の電荷移動現象を半導体エレクトロニクスの観点から研究を進めてきた。今日の半導体レーザーや電子デバイス開発の成功のカギは、高品質な化合物半導体薄膜の成長とナノレベルでのヘテロ接合技術に存している。申請者は、図1に示すように、二酸化チタン単結晶表面の平坦化、およびパルスレーザー堆積法による原子レベルで制御した単結晶薄膜化技術を世界に先駆けてTiO₂の研究に取り入れた[2,3]。それにより、世界初の二酸化チタン電界効果トランジスタ[4]やCo添加二酸化チタン室温透明磁石の開発[5]など半導体電子材料としての二酸化チタンの新機能開発に成功してきた。

(3) さらに、最近、申請者はこのような二

酸化チタン薄膜技術を光触媒研究にも展開し、興味深い結果が得られ始めている[6]。図2は、Nb添加二酸化チタン単結晶基板上に作製した膜厚が傾斜したTiO₂、V:TiO₂薄膜の硝酸銀からの光析出反応の結果である。TiO₂膜では、膜厚が~5nm付近のみ、銀が析出し、一方、Vを添加すると、広い膜厚範囲にわたって銀が析出することを見つけた。また、Vの添加効果は、Nbを添加してない二酸化チタン単結晶基板上では、逆に不活性になること、また添加するVの濃度にはしきい値(~3%)があることも分かっている。薄膜、及びその表面が同じでも基板が異なると全く異なる光活性を示すのは、こうした現象では、薄膜-基板界面が重要な役割を担っているためと考えられる。

(4) 一連のこうした現象の解明には、電気化学的手法と組み合わせ、より良く定義された基板-薄膜ヘテロ界面での電荷移動や光吸収プロセスの理解が不可欠である。実際、申請者らが開発した表面超平坦化二酸化チタン単結晶電極を用いた場合でさえ、結晶面によってフラットバンドポテンシャル[7]や銀の光析出反応[2]などの電気化学的性質が異なることが明らかにされ、酸化物単結晶電極の電気化学においても、電極構造をナノレベルできちんと制御することが重要であることが再認識されつつある。

2. 研究の目的

そこで、本研究課題では、このような異なる膜厚・基板・添加物効果を基板-薄膜ヘテロ界面での電荷移動や光吸収プロセスの観点から解明することを目的とする。

参考文献：

- [1] A. Fujishima et al. S. Kogyo Kagaku Zasshi, **72**, 108. (1969)
- [2] Y. Yamamoto, Y. Matsumoto and H. Koinuma et al. Jpn. J. Appl. Physics EXL **40** L511-514 (2005)
- [3] Y. Yamamoto, Y. Matsumoto and H. Koinuma et al. Appl. Surf. Sci. **238** 189 (2004)
- [4] M. Katayama, H. Koinuma and Y. Matsumoto et al. Appl. Phys. Lett. **89** 242103 (2006)
- [5] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Hasegawa, M. Kawasaki, and H. Koinuma et al. Science **291** 854-856 (2001)
- [6] T. Abe, H. Koinuma and Y. Matsumoto et al. Appl. Phys. Lett. **91** 61928 (2007)
- [7] R. Nakamura et al. J. Phys. Chem. (Lett.) **109** 1648-1651 (2005)

3. 研究の方法

そのために、以下の研究方法により、エピタキシャル二酸化チタンヘテロ界面の電気化学研究を推進する。

(1) よりよく定義された酸化物半導体電極を用いた究極の電気化学研究を行うための UHV-電気化学セル (EC) と直結した PLD システムの開発

(2) 種々のヘテロ界面を有する TiO₂/V:TiO₂ エピタキシャル電極の設計と電気化学特性評価

4. 研究成果

(1) 二酸化チタン単結晶電極を用いた誘電率電界依存性の電気化学評価

SrTiO₃では、その誘電率が電界によって、非線形に減少することが知られている。通常、この効果は、金などのショットキー接合を形成する金属電極を蒸着した際のキャパシタンス-電圧 (C-V) 特性を Yamamoto らが提案した誘電率の電界依存性を考慮した Mott-Schottky 解析式

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon_r\epsilon_0\epsilon_0 N_D} (U - U_{fb}) + \frac{1}{b^2\epsilon_0^2} (U - U_{fb})^2$$

によって評価される。式の詳細は省略するが、b を含む第2項が電界の効果である。これに対し、本研究では、電気化学的手法を用いることで、金属を蒸着することによる界面の再現性やリーク特性の問題を回避し、同様の測定を行うことができるのが特徴である。この方法により、Nb:SrTiO₃の誘電率電界依存性を評価したところ、既往の報告とよく一致したことから、このような誘電率の電界依存性の評価に、電気化学的手法の有効性が示された。この結果をもとに、結晶面の異なる図1のような原子レベルで平坦化された Nb:TiO₂ 単結晶を用いて同様の実験を行った。その誘電率の電界依存性の結果を図3に示す。c 軸に沿った誘電率が ab 面内のそれよりも大きい電界依存性を示すことを初めて見出した。ちなみに、このような電界依存性は、平坦化处理されていない単結晶ではきちんと評価できないことが分かっている。以上の結果は、原子レベルで平坦化された電極を用いることの重要性を再確認させられるとともに、誘電率が電界にあまり依存しない結晶面、例えば

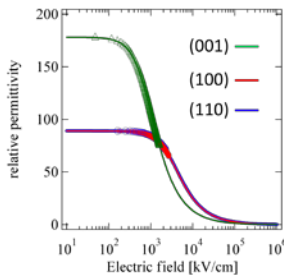


図3 : Nb:TiO₂単結晶の誘電率電界依存性

(110)や(100)面では、従来の Mott-Schottky プロットによるフラットバンドやドナー密度の見積もりが可能であるが、(001)面のような誘電率が大きく電界に依存する場合には、その効果を取り入れた今回の解析手法を用いる必要があることを示唆している。このようにして求めたフラットバンド電位やドナー密度から、空間電荷層の電位勾配を正確に見積もることが可能となり、本研究成果は、光触媒活性の結晶面依存性などの特性を理解する重要な知見を与えるものである。

(2) in situ 電気化学-PLD 装置の開発

よりよく定義された酸化物半導体電極を用いた究極の電気化学実験を行うために、図4のような薄膜を作製するパルスレーザ堆積装置に大気暴露せず電気化学インピーダンス測定が可能な電気化学セルを組み込んだ新しいシステム的设计・試作を行った。

これまでにも、電気化学システムと UHV システムとが複合化した装置は開発されてきたが、薄膜堆積装置と複合化した例はなく、また電気化学インピーダンス測定ができたという報告例も申請者の知る限りない。本装置では、酸化物中の酸素欠損の定量を電気化学インピーダンス法により、非破壊で測定可能であり、かつ薄膜堆積や PLD 室内での加熱や酸素処理に伴う酸素欠損の挙動を直接比較できる画期的な装置である。その例として、以下に、二酸化チタン単結晶基板上的ホエピ

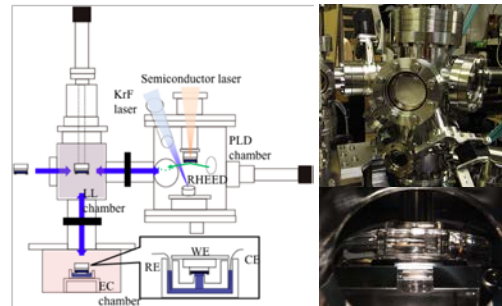


図4 : PLD と電気化学測定システムが in situ で複合化された装置の模式図と写真

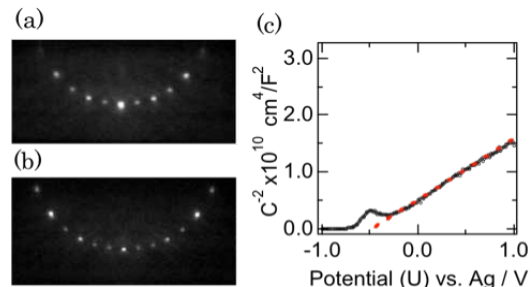


図5 : Nb:TiO₂(110)単結晶電極の、(a)表面清浄化後の RHEED パターンと(b)電気化学測定後の RHEED パターン。(c) 表面清浄化後 Nb:TiO₂(110)単結晶電極の Mott-Schottky プロット。

成長の結果について報告する。
 まず、0.5wt%Nb:TiO₂(110)基板の in situ での電気化学測定結果を図5に示す。図5(a)はPLD室で、酸素加熱処理に依る表面清浄化処理を行った後のRHEEDパターンである。シャープなスポットパターンは表面が清浄、かつ原子レベルで平坦であることを示している。この基板電極を大気暴露せず、電気化学測定によるMott-Schottkyプロットを行った結果が、図5(c)である。研究成果(1)で述べたように、(110)面では、従来どおりのMott-Schottkyプロットの直線の傾き、および電位軸との交点から、ドナー密度、およびフラットバンド電位を見積もることができる。それらの値は、それぞれ、 $1.5 \pm 0.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 -0.48 V vs. Ag であった。このドナー密度の値は、0.5wt%のNb添加量 $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ にほぼ等しく、測定がきちんと行われていることがわかる。図5(b)は、電気化学測定後、再度、PLD室に試料を搬送し、酸素加熱直後のRHEEDパターンである。電気化学測定後も、表面は清浄、かつ原子レベルでの平坦性が保持されていることを示す。

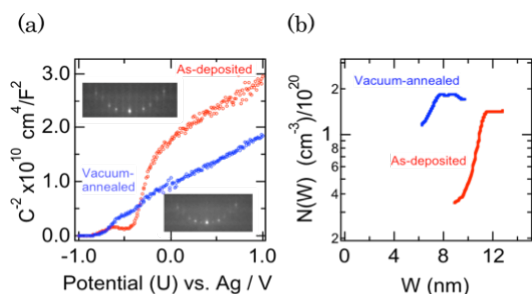


図6 : Nb:TiO₂(110)単結晶電極上に、酸素圧 1×10^{-3} Torr、400°CでTiO₂(21nm)をホモエピ成長させた場合の真空アニール処理前後のMott-Schottkyプロット(a)、およびそこから見積もられる膜厚方向に沿った酸素欠損量分布(b)

次に、この上に、RHEED強度振動を観察しながら、酸素圧 1×10^{-3} Torr、400°CでTiO₂(21nm)をホモエピ成長させた場合の真空アニール処理前後のMott-Schottkyプロット、およびそこから見積もられる膜厚方向に沿った酸素欠損量の分布を図6に示す。挿入したRHEEDパターンから、真空アニール前後での薄膜表面は、清浄、かつ平坦であることを確認した。薄膜堆積後のMott-Schottkyプロット(赤)は、もはや直線ではない。これは、膜厚方向に酸素欠損の量が異なるためである。これを膜厚方向に対する分布として表したのが(b)である。表面から $\sim 10 \text{ nm}$ の深さまで、約1桁近くの酸素欠損量の傾斜が存在する。これは、薄膜堆積中は、定常状態で酸化が進行しているが、堆積後、酸素中で冷却する過程で、薄膜表面から再酸化が起こるため、表面からの拡散に支配された酸素欠損量の

傾斜が生じるものと理解できる。次に、この薄膜をPLD室で400°C、1時間の真空アニール処理を行い、再度電気化学測定を行った。Mott-Schottkyプロット((a)青)の傾きは小さくなり、酸素欠損量が増大したことがわかる。膜厚方向に対する分布では、約1桁酸素欠損量が増大しているが、依然として不均一な傾斜が見てとれる。以上から、今回の薄膜堆積条件下では、薄膜表面から $\sim 10 \text{ nm}$ の深さ方向に酸素欠損の不均一性が生じること、また真空アニールによって、やはり10nm程度の深さまで、酸素欠損が導入されることが実験的に初めて明らかとなった。今後、nmスケールの氧化物薄膜・デバイスを作製するにあたって、酸素欠損量のこのような不均一性の制御は、ますます重要になっていくものと考えられる。

(3) V:TiO₂/Nb:TiO₂(110)ヘテロ電極の作製とその光電気化学反応に及ぼすV効果

一般に、高濃度にNbを添加したTiO₂は、表面での急峻なバンドベンディングのために、光硝酸銀反応での光銀析出は表面で起こらない。これに対し、その上にVを添加したV:TiO₂薄膜を堆積すると、表面での光銀析出反応が促進されることをこれまでに見出してきた。そこで、この表面での光銀析出反応の促進効果の起源を探るために、表面のV濃度を系統的に変化させたV:TiO₂/Nb:TiO₂(110)ヘテロ電極を作製し、3電極式の電気化学セルを用いて、光電流応答について調べた。図7にNb:TiO₂(110)単結晶上に堆積したTiO₂、V:TiO₂薄膜のサイクリックボルタモグラムを示す。Vを添加すると、アノード側にVの酸化・還元波が観測される。ここで重要なことは、本実験条件下では、後述の銀還元反応の平衡電位 $\sim +0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl KCl(sat.)}$ で、薄膜中のV³⁺/V⁴⁺の酸化・還元反応が容易に起こることである。

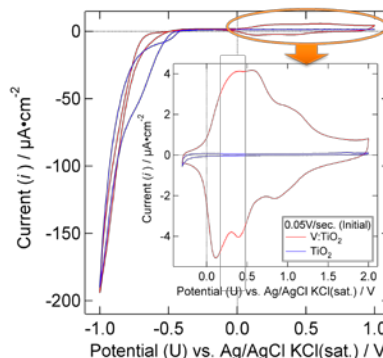


図7 : Nb:TiO₂(110)単結晶上に堆積したTiO₂、V:TiO₂薄膜のサイクリックボルタモグラム。

次に、図8にオージェ電子分光から求めた表面V濃度と光酸化電流の関係を示す。HClO₄、AgNO₃両水溶液中で、表面V濃度が増大するに

つれて、光酸化電流が線形に減少する。興味深いのは、 AgNO_3 水溶液中で光反応をさせたところ、V 濃度が $\sim 8\text{at}\%$ 以上で、観測される光酸化電流値が負になることである。実際に、その表面では図の SEM 写真に示すように、Ag が析出していた。このような現象は、V が再結合中心となって、光励起キャリアが単に減少した効果だけでは説明できない。V を添加すると銀の光還元反応が表面で促進されること、および先述したように銀還元反応の平衡電位で $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ の酸化・還元反応サイクルが容易に起こることから、表面の V に由来するギャップ内準位を介した Ag の還元反応が表面で進行している、との仮説をたてた。したがって、観測される光酸化電流は、光酸化電流とこの光還元電流の正味の差とする見かけの光酸化電流であると考えられる。以上の結果は、急峻なバンドベンディングで、本来は表面で還元反応が進行しない光触媒において、V: TiO_2 薄膜を少量堆積することは、いわば、“還元サイト”を形成したことに相当すると考えられ、還元サイトの形成機構の1つとして重要な知見を与える。

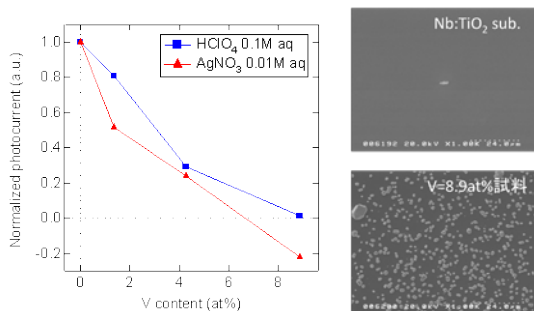
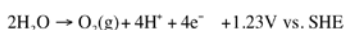


図8 : V: TiO_2 / $\text{Nb:TiO}_2(110)$ 電極の HClO_4 、 AgNO_3 両水溶液中での光酸化電流の表面 V 濃度依存性

(4) クラスレート型銀酸化物の光触媒合成

一般に、チタン酸化物系の光触媒では、硝酸銀水溶液液中では、 Ag^+ が還元され、水が酸化されて酸素が発生することが良く知られている。しかし、我々は、Nb を高濃度に添加した SrTiO_3 単結晶を用いると、図9に示すような Ag^+ が2価、3価にまで酸化されたクラスレート型銀酸化物 ($\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$) が生成することを見出した。この物質は、古くから、 $\text{Tc} \sim 1\text{K}$ の超伝導体として知られ、電気化学的に合成されてきた。酸化チタンを始めとするチタン酸化物系の光触媒作用には、水や有機物の光分解反応に代表されるような強い酸化能力がある。しかし、このような強い酸化作用を物質合成に応用した例はほとんど報告例がない。以下の酸化還元平衡電位の観点から、



クラスレート型銀酸化物の生成は、水の酸化反応と競争的に起こるはずである。

その反応選択性を、3電極セル中で電極電位を制御しながら光電気化学合成すると、図10に示すように、電極電位をアノード側にふることで、一様に光り酸化反応が増大しているにもかかわらず、電極電位によって銀垢物の反応選択性が振動することを見出した。

同様の現象は、Nb: TiO_2 単結晶上でも確認され、さらに(110)面では、 $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ がエピタキシャル成長することを見出した。

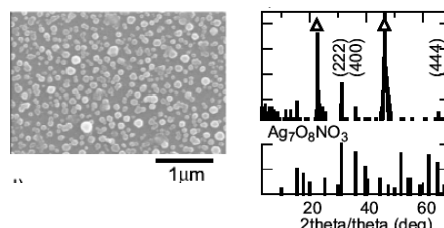


図9 : Nb: SrTiO_3 上で光触媒合成されたクラスレート型銀酸化物の SEM 像と XRD パターン

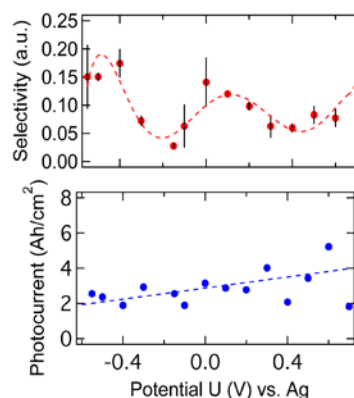


図10 : 銀酸化物の光酸化選択率、および酸化電流の電位依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

① Y. Matsumoto, S. Takata, R. Tanaka and A. Hachiya, “Electrochemical impedance analysis of electric field dependence of the permittivity of SrTiO_3 and TiO_2 single crystals”, J. Appl. Phys. 109, 014112-1-3 (2011) 査読有り

② R. Tanaka, S. Takata, M. Katayama, R. Takahashi, J. K. Grepstad, T. Tybell and Y. Matsumoto, “Photocatalytic Synthesis of Silver-Oxide Clathrate $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ ”, J. ElectroChem., 157, E181-183 (2010) 査読有り

③Y. Matsumoto, M. Katayama, T. Abe, T. Ohsawa, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima and H. Koinuma, "Chemical trend of Fermi-level shift in transition metal-doped TiO₂ films", J. Ceram. Soc. Jpn, 118, 993-996 (2010) 査読有り

〔学会発表〕(計 22 件)

①Y. Matsumoto, R. Tanaka, S. Takata, A. Hachiya, "Semiconductor electrochemistry on well-defined TiO₂ single crystal surfaces", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, H22.12.15-20, Sheraton Waikiki Honolulu

②S. Takata, A. Hachiya, R. Tanaka, Y. Matsumoto, "Electric Field dependence of the permittivity for atomically flat TiO₂ single crystals investigated by electrochemical approach", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, H22.12.15-20, Sheraton Waikiki Honolulu

③Ryohei Tanaka, S. Takata, R. Takahashi, J. Grepstad, T. Tybell, Y. Matsumoto, "Photocatalytic synthesis of silver-oxide clathrate Ag₇NO₁₁", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, H22.12.15-20, Sheraton Waikiki Honolulu

④Shinataro Takata, Yuji Matsumoto, "In-situ electrochemical analyses of TiO₂ single crystals and thin films", ISIMME2010, H22.9.19-22, Holiday Inn Changzou Wujin, Changzou, China

⑤Y. Matsumoto (invited), "Epilayer Control of Photocatalysis at Well-defined Oxide Surface and Interface", Hokkaido University CRC International Symposium on "Innovation Driven by Catalysis-past, present and future"- dedicated to the 20th anniversary of CRC, H21.12.7-9, Hokkaido Univ. CRC

⑥Ryohei Tanaka, Yuji Matsumoto, "Photocatalytic synthesis of Silver-Oxide Clathrate Ag₆O₈AgNO₃", ISIMME2009, H21.10.26-10.27 Sichuan University.

⑦Y. Matsumoto, "Electrochemical approach to studies on heterointerfaces of transition metal oxides", ISIMME2009, H21.10.26-10.27 Sichuan University.

⑧Y. Matsumoto, R. Tanaka, S. Takata, "Precision Analysis of Mott-Schottky Plot for A Heavily Doped N-Type SrTiO₃(001)", STAC-3, H21.6.16-6.18, Yokohama

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 祐司 (MATSUMOTO YUJI)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号：60302981