

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 13 日現在

機関番号：93901

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550188

研究課題名（和文）アニオンドーピングによりバンド制御した鉄・銅系酸化物半導体光触媒の研究

研究課題名（英文）Study on band-controlled semiconductor photocatalysts based on anion-doping in Fe- or Cu-based oxides

研究代表者

森川 健志（MORIKAWA TAKESHI）

株式会社豊田中央研究所 先端研究センター 光エネルギー貯蔵プログラム 主席研究員

研究者番号：70394666

研究成果の概要（和文）：スパッタリングとポストアニールを駆使し、安価な材料 hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を N ドープによって p 型半導体とすることに成功した。N は Fe_2O_3 結晶中の O サイトを置換しアクセプターとして機能していることが強く示唆された。またアニオン N とともにカチオン Zn をドーピングすることにより、N- Fe_2O_3 や Zn- Fe_2O_3 よりも高い水溶液中光電流値を示す p 型半導体 N, Zn- Fe_2O_3 の合成にも成功した。

研究成果の概要（英文）： A p -type N-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was developed by magnetron sputtering of a Fe_2O_3 target in a plasma containing N_2 and Ar, followed by postannealing. Photoelectrochemical measurement under visible light irradiation showed that N- Fe_2O_3 exhibits a typical cathodic photocurrent originated from the p -type conduction. Furthermore, the photoactivity was enhanced by codoping of Zn. N, Zn-codoped Fe_2O_3 , a p -type semiconductor with a band gap of 2.0 eV, was developed by cosputtering of Fe_2O_3 and ZnO in a plasma mixture of N_2 and Ar, followed by post-annealing. N, Zn- Fe_2O_3 showed a very high photocurrent, most likely originating from a higher concentration of acceptors than those of N- and Zn- Fe_2O_3 .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：p型半導体、スパッタリング、光触媒、酸化鉄、酸化銅、光電流

1. 研究開始当初の背景

太陽光を用いた水分解水素合成や二酸化炭素を有用な化合物に再資源化する工業技術を実現するためには、可視光照射下で機能する高活性で安価な光触媒の開発が不可欠である。光水素合成では、GaAs-GaInP 系光電極により太陽光変換効率 12.4%でH₂の合成報告があり、最近では、可視光域で優れた性能を持つ(AgIn)_xZn₂(1-x)S₂や GaN:ZnO などの触媒が報告されており、着実に技術が進歩している。しかし将来の工業化を視野に入れると、H₂、CO₂対応のいずれにしても近い将来、「低コスト原料を用いた光半導体触媒」は間違いなく必要となる。以上のような、高価値かつ新規な半導体光触媒材料の開発は、日本が得意とし実績を挙げてきた研究領域であるため、日本で積極的に取り組む意義は高い。太陽エネルギー変換による燃料合成用触媒には、(I)可視光吸収量の増加(太陽光利用効率向上)、(II)高い伝導帯ポテンシャル化あるいはp型半導体化(光還元能力向上)、(III)高キャリア移動度、(IV)高耐久性、が必要である。

これらに関して研究代表者らは今までに、酸化物へのNなどアニオンのドーピングによって、①TiO₂, ZnO 半導体光触媒の可視光応答化(狭バンドギャップ化)、②Cu₂Oの光還元力向上のための伝導帯位置の高ポテンシャル化(広バンドギャップ化)、③ZnO, Ta₂O₅のp型半導体化、をはじめ、多くの酸化物半導体のバンド構造制御を先駆的に実現し、主に物理系の雑誌に報告してきた。また研究代表者らは、NドーピングTiO₂にFe²⁺やCu⁺系の助触媒を組み合わせ、ラジカル生成反応機構により光触媒性能を大きく向上させた可視光触媒(環境浄化用)の工業化に成功した実績があり、さらにはFeやCuイオンの酸

化還元(redox)を有効利用した触媒技術も開発している。また不純物ドーピングにより、波長600nmまでの可視光を吸収するα-Fe₂O₃(hematite)のn型半導体、p型半導体膜の作り分けにスパッタ法で成功している。我々は、これらの技術を応用すれば、安価で資源量的にも入手が容易なFeやCuを基本とした新しい酸化物半導体の合成と、さらにはNなどアニオン種ドーピングによる高性能な光触媒の開発が可能であると考えた。ここでは以上の半導体光触媒の合成研究を行う。

2. 研究の目的

この研究の目的は、資源確保の問題が少ないFeや原料コストの低いCuを基本にし、600nmまでの可視光を吸収する、反応速度の高い無機系光触媒を開発することである。研究代表者らはこれまでに、材料物理と触媒化学を融合した視点からNドーピング酸化物半導体と光触媒の開発で実績と知見を有しており、その技術を駆使し半導体のバンド制御と助触媒技術により本技術の開発を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、資源確保の問題が少ないFeを基本とした酸化物を中心にSi, Zn, Ta, Nb, Zr, Ti, V, Cuなどの金属元素と組合せることによって、太陽光水素生成が可能な半導体光触媒を開発する。このアプローチはまだ報告例が少なく、昨年公表された総説的な文献中に整理された130以上の光触媒材料群にも記載されていない。Fe₂O₃のようにd電子が伝導を担う酸化物系の性能向上は困難であるという学者もいるが、その一方で最近1-2年の間に欧米から良質な論文が急増している。

なお、これらにN等のアニオン種をドーピングすることにより、*p*型半導体化ならびに光触媒活性を増強させる試みは皆無である。この点が本研究の最大の特徴である。この研究には、研究代表者らがノウハウを持つアニオンドーピング技術を駆使する。Cu系酸化物についても同様の検討を行う。研究代表者らのこれまでの経験から、ドーピング効果の制御しやすいスパッタ法で実施する。

4. 研究成果

数々の試みの中から、代表的な例と成功した開発を以下に示す。

(1) *p*型半導体Nドーブ α -Fe₂O₃
 N₂とArの混合プラズマ中におけるFe₂O₃のスパッタリングにより透明電極膜ATO上に成膜し、500℃で結晶化処理したhematite構造のNドーブ α -Fe₂O₃(N-Fe₂O₃)を合成した。ドーピングされたNがアクセプタとして機能し、N-Fe₂O₃は*p*型半導体であることを明らかにした[1]。Fig. 1のとおり、水溶液中においてドーブ

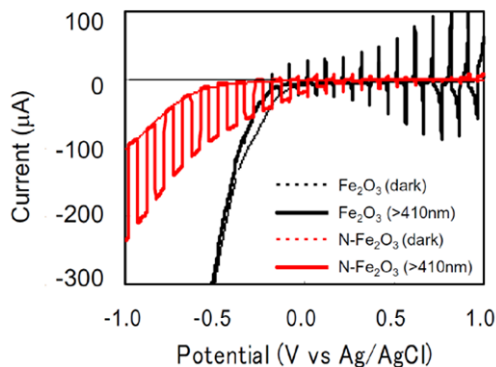


FIG. 1. Photocurrent-voltage properties of undoped and N-doped Fe₂O₃ films measured in O₂-purged distilled water containing 0.2 M K₂SO₄. A Pt wire and Ag/AgCl electrode were employed as counter and reference electrodes, respectively. Visible light was irradiated from a Xe lamp with an on-off action. N-doped Fe₂O₃ was sputtered in plasma containing N₂/Ar=0.2 and postannealed at 773 K.

なし Fe₂O₃ (黒) が光アノード電流を示すのに対し、N-Fe₂O₃ (赤) は光カソード電流を示す。最適な合成条件を検討した結果、最も高い光電流を示す N-Fe₂O₃ 膜のキャリア濃度は 10¹⁸ cm⁻³ オーダであり、これは *p*型 Fe₂O₃ として有名な Zn ドープ Fe₂O₃ の論文報告値[2]と同等であった。

また Fig. 2 に示された光透過スペクトルのとおり光吸収端波長は約 600nm であった。Tauc plot から、バンドギャップ *E*_g は 2.0eV と見積もられた。

この *E*_g はドーピングなしの α -Fe₂O₃ とほぼ同じ値であった。また伝導帯最下部の位置 *E*_{CBM} は -0.9V vs Ag/AgCl と見積もられ、可視光による水分解 H₂ 生成、ならびに CO₂ 還元可能な伝導帯位置を有することを明らかにした。

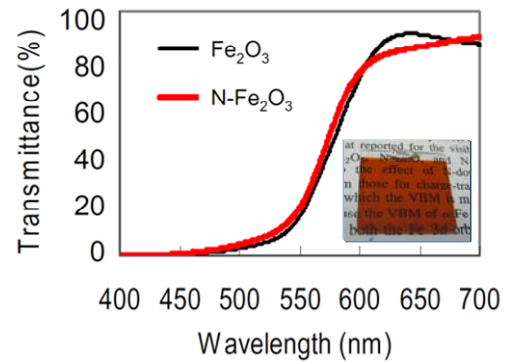


FIG. 2. Optical transmittance spectra of undoped and N-doped Fe₂O₃ films. N-doped Fe₂O₃ was sputtered in plasma containing N₂/Ar = 0.2 and postannealed at 773 K.

また XPS 測定の結果、Fig. 3 に示す様に、顕著な *p* 型特性を示す N₂/Ar が 10-30% 範囲の条件で成膜した N-Fe₂O₃ は、N 1*s* スペクトルにおいて 396.6 eV にピークを示すことが明らかとなった。この 396.6 eV ピークは Fe-N 間の強い相互作用に由来しており、N をドーピングした TiO₂ や ZnO で報告されている結果から考えると [3, 4]、ドーピングされた N は Fe₂O₃ 結晶中の O の substitutional サイトを置換した状態で存在していることが強く示唆された。

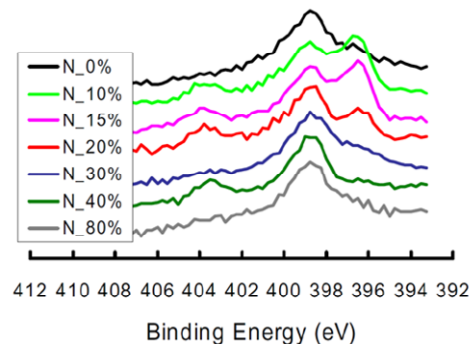


FIG. 3. XPS N 1*s* spectra of undoped and N-doped Fe₂O₃ films. Value of N concentration represents N₂/Ar ratio during sputtering of Fe₂O₃ target.

(2) *p*型半導体 N, Zn 共ドープ α -Fe₂O₃
 N₂ と Ar の混合プラズマ中における Fe₂O₃ と ZnO を共スパッタリングにより透明電極膜 ATO 上に成膜し、550°C で結晶化処理した hematite 構造の N, Zn 共ドープ α -Fe₂O₃ (N, Zn-Fe₂O₃) を合成した [5]。最も高い電流値を示した Fe₂O₃, Zn-Fe₂O₃, N-Fe₂O₃, N, Zn-Fe₂O₃ の光透過スペクトルを Fig. 4 において比較したところ、N, Zn-Fe₂O₃ においても、ドープなしの Fe₂O₃ とほぼ同様に、波長 600nm 付近に光吸収端をもち、さらにはそれ以上の波長域の光吸収能を持つ可能性も示唆された。600nm 以上の波長域における光吸収の原因はまだ帰属できていない。

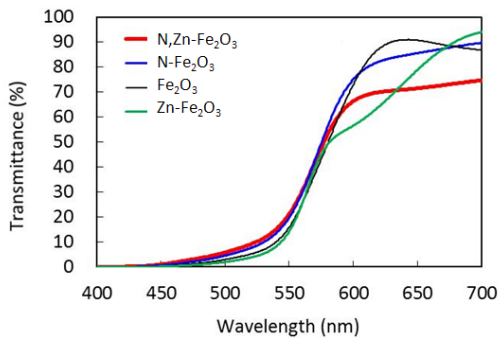


FIG. 4. Optical transmittance spectra of undoped, N-, Zn-, and N,Zn-codoped Fe₂O₃ films.

Fig. 5 には、最も高い光電流を示したそれぞれ Fe₂O₃, Zn-Fe₂O₃, N-Fe₂O₃, N, Zn-Fe₂O₃ 膜の光 C-V 特性を、O₂ をバブリングした 0.2 M K₂SO₄ 水溶液中において、4 Suns 相当の光量の Xe ランプ照射下で測定した結果を示す。N, Zn-Fe₂O₃ (赤) が最も大きな光カソード電流を示した [5]。-1.0 V vs Ag/AgCl の電位においては、*p* 型半導体のスパッタ膜としては大きな -780 μ A の高い光カソード電流が観察された。

この膜の組成比を XPS で測定したところ、ドープ量は N, Zn で各々 0.6 at.%, 0.2 atomic % であり、N はアニオン、Zn はカチオンとしてドープされていることも確認された。Chemical shift 測定の結果、ドープされた N と Zn は *p* 型を安定化させるために近接位置にあることが示唆された。また N, Zn-Fe₂O₃ 膜のキャリア濃度は 10¹⁸ cm⁻³ オーダであり、これも前述の N-Fe₂O₃ や Zn-Fe₂O₃ と同等であった。

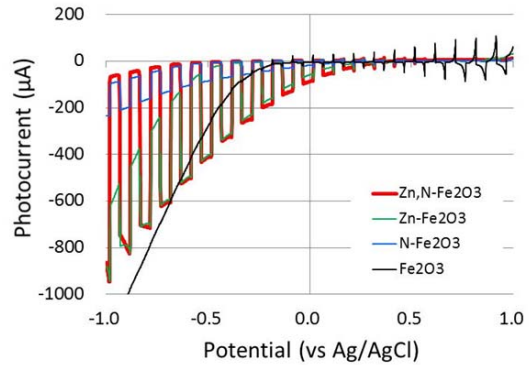


FIG. 5. Photoinduced C-V characteristics of undoped, N-doped, Zn-doped, and N,Zn-codoped Fe₂O₃ films irradiated with a Xe lamp with an on/off action. The films were measured in a 0.2M K₂SO₄ aqueous solution bubbled with O₂.

(3) 光触媒特性

また N, Zn-Fe₂O₃ 電極の表面に Pt 助触媒 (nominal な膜厚換算で 0.5nm) を担持し、Ar バブリングされた 0.2 M K₂SO₄ 溶液中において -0.4 V vs Ag/AgCl での光電気化学的な水分解水素生成実験を行ったところ、可視光照射下において電流効率が平均 40% 程度で水素が合成できることを明らかにした。しかしながら、水素生成電流効率 (ファラデー効率) のサンプル間ばらつきが大きく (10-80%)、また他の材料系では報告例も多い 90-100% 付近に到達しないことから、この系では *p* 型 Fe₂O₃ から助触媒への電子移動が不十分であることが示唆された。したがって、より最適な添加方法ならびに助触媒種の検討が必要である。

可視光応答性の *p* 型半導体 N-Ta₂O₅ および N-Cu₂O においても同様の検討を行った。N-Ta₂O₅ 光電極では、Pt 助触媒を担持することによって、acetonitrile 溶媒ならびに水溶液中においても光電気化学的な水分解・水素合成が可能であることを明らかにした。この系では水素生成の電流効率が 90-100% であり、Pt が比較的適した助触媒であることを明らかとなった。

また N-Cu₂O 光電極においても、Pt 助触媒を担持することによって、水溶液中での光電気化学的な水分解・水素合成が可能であることを明らかにした。しかしこの系ではファラデー効率が低かったことから、Fe₂O₃ 系と同様により最適な添加方法ならびに助触媒種の検討が必要である。

[参考文献]

- [1] T. Morikawa et al., *Appl. Phys. Lett.*, 98, (2011) 242108-1.
[2] W. B. Ingler et al., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10238.
[3] R. Asahi et al., *Science*, 293, (2001) 269.
[4] Y. Nakano et al., *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 232104 .
[5] T. Morikawa et al., *Appl. Phys. Express* 6 (2013) 041201.

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2件)

- 1) T. Morikawa, T. Arai, T. Motohiro, Photoactivity of *p*-Type α -Fe₂O₃ Induced by Anionic/Cationic Codoping of N and Zn, 査読有, *Appl. Phys. Express* 6 (2013) 041201.
2) T. Morikawa, K. Kitazumi, N. Takahashi, T. Arai, T. Kajino, *p*-type conduction induced by N-doping in α -Fe₂O₃, 査読有, *Applied Physics Letters*, 98, (2011) 242108-1.

[学会発表] (計5件)

- 1) T. Morikawa, T. Arai, et al., "Photoelectrochemical water splitting and CO₂ reduction using *p*-type N-doped α -Fe₂O₃", IPS-19, 2012年07月29日(California Institute of Technology).
2) T. Morikawa, "Solar CO₂ Reduction Conjugated with H₂O Oxidation Utilizing Semiconductor/Metal - Complex Hybrid", The International Symposium on Photocatalysis (招待講演) 2012年07月19日(京都大学).
3) T. Morikawa, S. Sato, T. Arai, T. Kajino., "p-type conduction in N-doped α -Fe₂O₃ for solar fuel generation", 2011 MRS Fall Meeting, 2011.11.29 (Boston).
4) T. Morikawa, et al., "Visible -light -induced selective photochemical and photoelectrochemical CO₂ reduction utilizing semiconductor/metal-complex hybrid photocatalysts", Gordon Research Conference /Chemical Reactions at Surfaces, 9th, February 2011 (Ventura)

- 5) T. Morikawa, et al., "P-type conduction in N-doped N-Cu₂O, N-ZnO and N-Ta₂O₅ semiconductors essential for Photocatalytic Solar Fuel Production", Zing Conference - Solar Fuels/ Photochemistry Conference 2010, 3rd, December, 2010 (Cancun).

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

- 1) 名称：半導体材料並びにそれを用いた光触媒体、光電極及び太陽電池
発明者：森川健志、荒井健男、梶野勉
権利者：株式会社豊田中央研究所
種類：特許
番号：特願 2011-122317
出願年月日：2011-05-31
国内外の別：国内
- 2) 名称：光応答性材料及びその製造方法
発明者：森川健志、荒井健男、梶野勉
権利者：株式会社豊田中央研究所
種類：特許
番号：特願 2010-273100
出願年月日：2010-12-08
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

森川 健志 (MORIKAWA TAKESHI)
株式会社豊田中央研究所
先端研究センター 光エネルギー貯蔵
プログラム 主席研究員
研究者番号：70394666

(2)研究分担者

(なし)

(3)連携研究者

荒井 健男 (ARAI TAKEO)
株式会社豊田中央研究所
先端研究センター 光エネルギー貯蔵
プログラム 研究員
研究者番号：70375145