

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17461

研究課題名(和文) サステナブル・マテリアルを用いた高効率光触媒の開発

研究課題名(英文) Development of novel photocatalyst consisting with low-cost and abundant materials

研究代表者

金子 健太郎 (KANEKO, KENTARO)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：50643061

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では太陽光だけではたらく安価な光触媒材料を作製し、未来の水素社会で必要な水素を安価かつ大量に生成する事を最終目的としている。研究成果として、地球上に安価かつ大量に存在する酸化鉄の導電性を3-4桁向上させる事と、その光感度を大幅に広げること成功して太陽光を使った光触媒材料としての応用可能性を一気に広げた。グリーン材料の代表である酸化鉄の光触媒としての応用可能性を示す重要な成果をもたらした。

研究成果の概要(英文)：This research aims at realizing a visible-light photocatalyst consisting with low-cost and abundant materials. We chose iron oxide as a host material, however it is an insulator. To raise the conductivity, tin ions were doped to iron alloy oxides, as a result the conductivity increased of three or four orders of magnitude. On the contrary, the band gap of iron oxide must be widening because the energy level is not enough for water decomposition. Gallium oxides were being alloyed with iron oxides to widen the band gaps, thereby the band gaps were successfully tuned.

In this way, our research indicated great possibilities of iron oxide for applying a visible-light photocatalyst.

研究分野：酸化物半導体

キーワード：酸化物半導体 可視光応答型光触媒 化学気相成長法

1. 研究開始当初の背景

本研究を発案するにあたり、来るべき水素エネルギー社会実現において最もネックとなっている水素の安定的かつ大量の供給方法において光触媒材料の可能性について模索した。光触媒による水分解の研究は盛んに行われているが、材料コストや利用できる太陽光の波長領域が狭い等の問題でなかなか実用化に至っていない。例えばこれまで光触媒材料として広く用いられてきた酸化チタン(TiO₂)は、太陽光スペクトルのうちわずかな領域の光しか利用できなかつた。そこで本研究では安価かつ安全な酸化物をを用いて広い範囲の可視光に感度をもつ半導体を作製し、光触媒としての実現可能性を探索する事を行った。その候補酸化物として地殻中の存在度が高い鉄の酸化物に着目し、様々な酸化物との混晶化により広い波長領域の光が利用可能な可視光応答型光触媒としての研究を行った。

2. 研究の目的

上記のように鉄等の地球上に豊富に存在する元素(サステナブル・エレメント)を用いて、画期的な可視光応答型光触媒の作製を目的としたものである。酸化鉄自身では光触媒材料としての性能は不十分であるため、様々な酸化物との混晶を作製する事で、光触媒活性の向上を目的とし、安価かつ環境負荷が小さい材料での可視光応答型光触媒実現を目指した。

3. 研究の方法

酸化物を安全かつ安価に作製出来るミストCVD法を用いて薄膜作製を行った。またこの手法では出発原料の混合濃度を自在にコントロールできるため、混合比を調整する事で酸化物混晶の作製およびドーピングを容易に行う事が可能である。また得られた酸化物混晶の物性評価としてX線回折測定(XRD)により結晶構造と結晶性について評価を行い、光触媒材料に必要な高い結晶性が得られているか評価を行った。さらに透過型電子顕微鏡(TEM)により原子レベルでの結晶断面の観察を行い、結晶内での薄膜の結晶性評価を行った。さらにHall効果測定装置を用いて薄膜の導電性(比抵抗値)を測定した。さらに電子スピン共鳴(ESR)装置を用いて薄膜中のドーパント原子の配位子場の評価を行い、ドーパントが失活、活性化する機構の考察に用いた。

4. 研究成果

本研究は、Fe₂O₃-CaOを用いた高効率光触媒の開発を柱にしている。しかしながら初年度より研究を進める中で、絶縁体であるCaOの導電性改善に難航し、GGG基板等、サファイア以外の基板を用いて結晶成長を試みたが、その大幅な導電性改善が見込めなかつた。そこでホストマテリアルであるFe₂O₃単体の導電性改善を優先し、2015年度はFe₂O₃の比抵抗値減少を目標に掲げて実験を進めた。Fe₂O₃自体は絶縁体に近い物性を示し[1][2]、比抵抗

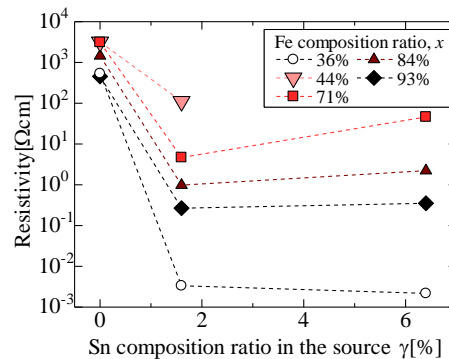


図1. Sn ドープ α-(In,Fe)₂O₃ 混晶薄膜の比抵抗値の Sn および Fe 濃度依存性。

抗値は作製した高結晶性 Fe₂O₃ 薄膜で 1000 Ω cm 以上の大きな値を示した。そこでまず、導電性が高く Fe₂O₃ と同じコランダム構造をもつ α-In₂O₃ との混晶を作製した。この混晶化により比抵抗値を 1 桁減少させる事に成功した。しかしながら、依然として高い値であり、さらなる減少のために 4 価のドーパントである Sn⁴⁺ のドーピングを試みた。Fe₂O₃ と α-In₂O₃ との混晶である α-(In, Fe)₂O₃ において、Fe 濃度を 36、44、71、84、93 と変化させ、それぞれのサンプルに Sn⁴⁺ のドーピングを行ったところ、Sn⁴⁺ を 1.6% ドープしたサンプルにおいて、3-4 桁の抵抗値の減少に成功した(図1)。また、それぞれのサンプルを XRD 測定したところ、c 面基板に配向成長した、高品質な結晶である事を確認した(図2)。さらに、Sn⁴⁺ を 1.6% ドープした Fe₂O₃ サンプルにおいて、その表面 SEM 像を観察したところ、表面平坦性が高く、SnO₂ 等の析出がない高品質薄膜である事を確認した。

このように 2015 年度では、ホストマテリア

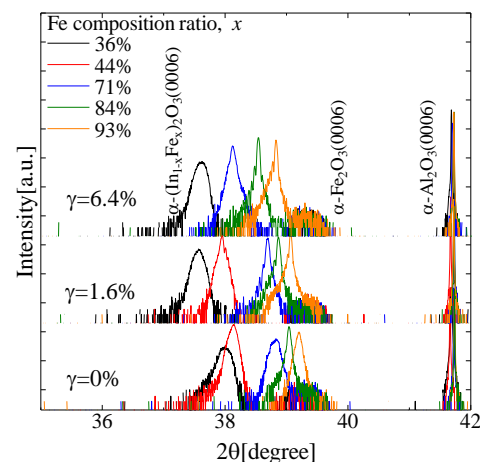


図2. Sn ドープ α-(In,Fe)₂O₃ 混晶薄膜の各 Fe 濃度における XRD プロファイル。γ は Sn 濃度を示す。

ルである Fe_2O_3 に $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ と混晶化し、さらに Sn^{4+} をドーピングする事で導電性改善に成功し、3-4桁の抵抗値の減少に成功した。しかしながら、 Fe_2O_3 の伝導帯を押し上げて、水素発生電位まで 0.4eV 分エネルギーを増加させるゲスト材料を再選定する必要があった。

そこで2016年度では Fe_2O_3 と同じ結晶構造をもち、かつ高品質な混晶薄膜が作製可能である Ga_2O_3 をゲスト材料に選び、その高品質薄膜の作製を行った。そして、さらなる導電性改善のためにアニール処理や後述する高温成長による Sn^{4+} の失活のメカニズムを解明するために ESR 測定を行った。まず、 $(\text{Ga, Fe})_2\text{O}_3$ の結晶性向上のために、 $(\text{Ga, Fe})_2\text{O}_3$ 混晶と完全に格子整合する $(\text{Ga, In})_2\text{O}_3$ 混晶との積層構造を作製した。逆格子マッピング測定より、 $(\text{Ga, Fe})_2\text{O}_3$ は $(\text{Ga, In})_2\text{O}_3$ とコヒーレント成長している事が確認され、応力を殆ど受けていない高い結晶性をもつ薄膜である事が分かった。そして断面 TEM 観察測定を行ったところ、原子レベルで平坦であり、また応力ひずみのない事が実像観察からも判明した(図3)。このように高品質の $(\text{Ga, Fe})_2\text{O}_3$ 薄膜の作製に成功した。

一方で、 Sn^{4+} をドーピングした Fe_2O_3 の結晶性向上のために 500°C 以上のアニールを行ったところ絶縁体化する事が判明し、 Fe_2O_3 と $(\text{Ga, Fe})_2\text{O}_3$ の導電性改善の大きな障壁となっていた。そこでこの絶縁体化のメカニズムを探るために、 Sn^{4+} のドーピングによる導電率の変化が大きい $(\text{Al, Ga})_2\text{O}_3$ 混晶薄膜を用いてその ESR 測定と角度分解測定から、膜中の Sn^{4+} の存在と結晶中での位置を評価し、ドーパントが失活したのちにどのような配位子場の変化が起きるか評価を行った。 Sn^{4+} と Al のドーピング、混晶比が異なるサンプルで測定を行ったところ、 500°C 、30分のアニールによって結晶中の Sn^{4+} 由来のピークが消失する事が確認された(図4)。一方で、g 値の角度依存測定を行ったところサンプル間に大きな変化な

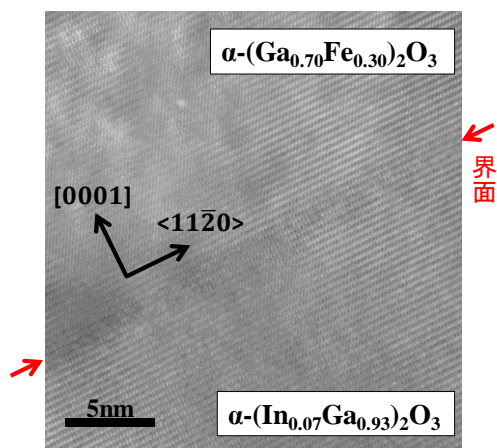


図3.m面方向から観察した $\alpha\text{-(Ga,Fe)}_2\text{O}_3/\alpha\text{-(In,Ga)}_2\text{O}_3$ 界面における断面 TEM 画像。

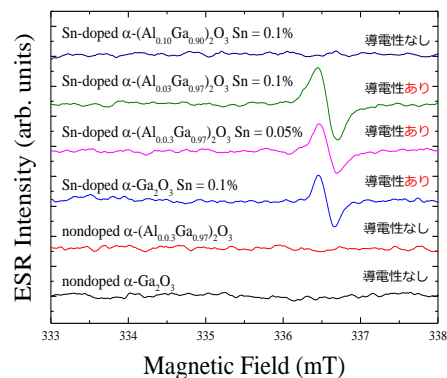


図4. Sn ドープ $\alpha\text{-(Al,Ga)}_2\text{O}_3$ 混晶薄膜の ESR プロファイルの Sn および Al 濃度依存性。

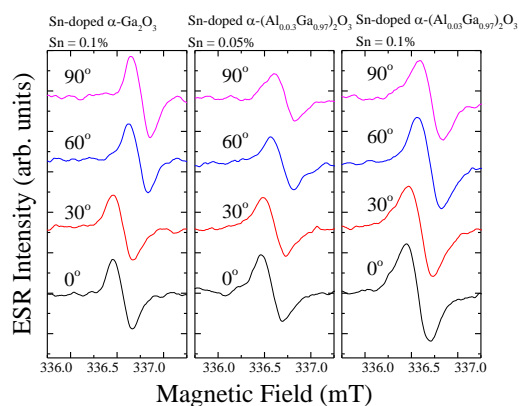


図5. Sn および Al 濃度が異なる Sn ドープ $\alpha\text{-(Al,Ga)}_2\text{O}_3$ 混晶薄膜における ESR プロファイルの角度依存性。

く、また基板である Al_2O_3 と同じ挙動を示した事から、結晶内における Sn^{4+} イオンの大きな移動は確認されなかった(図5)。これらの結果より、 500°C 以上のアニールにより Sn^{4+} イオンは基本的に不動であるが、ドーパントとして作用していた Sn^{4+} イオンが結晶欠陥や格子間に移動したことが示唆された。以上の知見から、今後は Sn^{4+} 以外のドーパント(例えば Si^{4+} 等)の検討や、 Fe_2O_3 のさらなる高結晶化による高伝導性実現を目指す。

これらの成果により本来絶縁体であるが豊富に存在する資源である、酸化鉄の導電性向上に成功し、さらなる伝導性向上の糸口をつかんだ。グリーン材料の代表である酸化鉄の、半導体としての応用可能性を示す重要な成果をもたらした。

<引用文献>

- [1] 津田 惟雄, 那須 奎一郎, 藤森 淳, 白鳥 紀一 共著, 鈴木 平, 近角聡信, 中嶋 貞雄 編集: 「電気伝導性酸化物 (改訂第9版)」 (裳華房 2006)
- [2] 安達 健五 著, 鈴木 平, 近角 聡信,

中嶋 貞雄 編集:「化合物磁性 -局在スピ
系(第5版)」(裳華房 2007)

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 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

①竹本 柊、内田貴之、神野莉衣奈、金子
健太郎、田中勝久、藤田静雄

「Sn ドープ α -(Al, Ga)₂O₃ 混晶薄膜の作製
と熱処理後の ESR 測定」

高知工科大学 総合研究所 ナノテク研シン
ポジウム 2016、高知工科大学 永国寺キャン
パス、(2016年11月12日) Poster #31.

②内田昌志、金子健太郎、藤田静雄

「完全格子整合系スピ
ン FET 実現に向けた
 α -(In, Ga)₂O₃、 α -(Ga, Fe)₂O₃ 混晶薄膜の
成長」

高知工科大学 総合研究所 ナノテク研シン
ポジウム 2016、高知工科大学 永国寺キャン
パス、(2016年11月12日) Poster #8.

③ Masashi Uchida、Sachio Komori、
Itsuhiro Kakeya、Kentaro Kaneko、and
Shizuo Fujita

“Fabrication of α -(In, M)₂O₃ (M=Fe,
Ga) alloy thin films for all-corundum
structured spin FET”

2016 European Materials Research Society,
Warsaw、Poland (Sept. 19-22、2016)
#Z.11.5 [oral、Sept. 21].

④竹本柊、内田貴之、神野莉絵奈、金子
健太郎、田中勝久、藤田静雄

「Sn ドープ α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜の作製と
ESR 測定」

2016年第77回応用物理学会秋季学術講演会、
朱鷺メッセ、新潟、(2016年9月13日-16
日) 16a-A22-10.

[図書] (計 0 件)

[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://pesec.t.kyoto-u.ac.jp/ematerial/
index-j.html](http://pesec.t.kyoto-u.ac.jp/ematerial/index-j.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金子 健太郎 (KANEKO Kentaro)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 427804

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

藤田 静雄 (FUJITA Shizuo)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 20135536

田中 勝久 (TANAKA Katsuhisa)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 80188292

(4) 研究協力者

内田 昌志 (UCHIDA Masashi)

竹本 柊 (TAKEMOTO Shu)