

整理番号	H28-J-044	報告者氏名	高橋 竜太
------	-----------	-------	-------

研究課題名: 金属-酸化物のナノコンポジット構造を用いた光電極の創製

<代表研究者> 機関名: 東京大学物性研究所 職名: 助教 氏名: 高橋 竜太

<共同研究者> 機関名: 職名: 氏名:
 機関名: 職名: 氏名:
 機関名: 職名: 氏名:
 機関名: 職名: 氏名:

<研究内容・成果等の要約>

水素の需要が高まり、効率よく水素を製造する技術の開発が特に必要になっている。その1つとして水分解光触媒が知られているが、シリコン系の太陽電池などの既存の光電変換デバイスに比べ、変換効率が非常に低く、その改善が必要不可欠と言える。本研究では変換効率を向上させるべく、我々が見出した金属ナノピラー構造の自己組織化現象を利用し、その成長メカニズムから高効率な水分解光電極に向けたナノ構造の設計指針について検討を行った。

自己組織化したナノピラー構造を含む水分解光電極として貴金属 Ir をドープした SrTiO₃ 薄膜に注目した。Ir: SrTiO₃ の焼結体ターゲットを原料とし、パルスレーザー堆積法によって薄膜を堆積すると、特定の酸素圧と基板温度、成膜スピードにおいて Ir 金属のナノピラー構造が、Ir: SrTiO₃ 薄膜のマトリックスの中に自己組織化することを見出している。Ir は 5.7eV という大きい仕事関数を有し、Ir: SrTiO₃ は n 型半導体であり、その界面はショットキー接合になる。空乏層が光キャリアの電荷分離層として機能し、水分解光電極特性の性能を著しく向上させる。

本研究では Ir 以外の貴金属(Pt,Pd,Rh)をナノピラー構造として SrTiO₃ 薄膜の中に自己組織化させ、可視光応答する水分解光電極の機能を増強することを試みた。パルスレーザー堆積法による成長時の基板温度、酸素圧を系統的に変化させ、Pt の場合は、1mTorr の酸素圧、1100°C 付近、Pd の場合は 1x10⁻⁶Torr の酸素圧、700°C 付近、Rh 金属の場合は 1mTorr の酸素圧、900°C 付近でナノピラー構造が自己組織化することがわかった。断面方向の HAADF-STEM 解析の結果、どの材料でもナノピラー構造が成長していることが判明した。しかしながら、光電極特性を評価したところ、Ir: SrTiO₃ の時のようなナノピラー構造成長による増強作用は観察されなかった。Pt と Pd の貴金属の場合、これらの貴金属がマトリックス層である SrTiO₃ の中にドープされないため、可視光応答性がなかった。また、Rh の貴金属の場合は Rh が SrTiO₃ にドープされ可視光応答性があるものの、貴金属のピラーとマトリックス層の Rh: SrTiO₃ がオーミックな界面を形成してしまうため、電荷分離層となるショットキー界面が形成されず、増強作用の観察には至らなかった。可視光応答する水分解光電極の高効率かには SrTiO₃ にドープされやすい貴金属で、かつマトリックス層とピラー層がショットキー接合を形成する元素を選択しなければならないことが示唆された。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭

1. Self-assembled metal nanopillars embedded in oxide semiconductor photoelectrode for photoelectrochemical water splitting
R. Takahashi (招待講演)
Conference on electronic and advanced materials, January 17-19, 2018, Orlando, USA
2. Self-assemble metal nanopillars embedded in photoelectrochemical water splitting photoelectrodes
R. Takahashi (招待講演)
International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (ISPAC 2017),
June 8-10, 2017, Ho Chi Minh City, Vietnam
3. 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～
高橋 竜太 (招待講演)
平成 29 年度ナノテクノロジープラットフォーム総会
科学技術振興機構東京本部、市ヶ谷、2017/10/20
4. 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～
高橋 竜太 (招待講演)
応用物理学会春季学術講演会文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム秀でた利用 6 大
成果 ランチョンセミナー、パシフィコ横浜、2017/3/16

誌上

1. “自己組織的に成長する単結晶性酸化物ナノ構造の新展開- 磁性体ナノ結晶とナノコンポジット水分解光電極を開発- ”
高橋竜太、リップマーミック
固体物理 (アグネ出版) 52, 105-116 (2017)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

研究の目的

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 CO₂ 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。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てきている。

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、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ものの、効率が非常に悪く、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可視光応答水分解光電極が注目されている。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ものの、その効率は非常に悪く、実用化を目指す上でいかに反応効率を上げるかが課題になっている。そんな中、申請者は得意の自己組織化プロセスを駆使し、金属 Ir をナノ柱状結晶として光触媒 Ir: SrTiO₃ 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(S. Kawasaki, R. Takahashi et al. Nature Communications 7, 11818 (2016))。5nm の太さを持つ金属のナノ柱状構造が助触媒として働き、水素を生成する水分解光電極反応の効率が著しく向上することを明らかにした。

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、5eV の仕事関数を持つ Ir と 4.2eV の電子親和力を持つ SrTiO₃ がその界面においてショットキー接合を形成する(図 1)。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。Ir: SrTiO₃ の薄膜に吸収された可視光のエネルギーを 80%を越す高い効率で化学エネルギーに変換することを実証してきた。

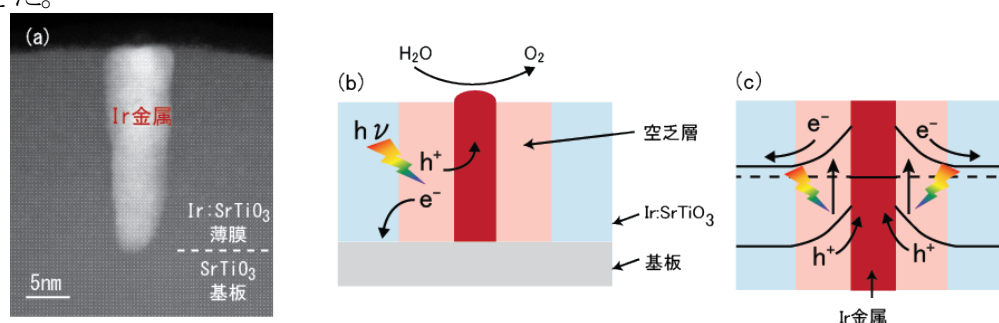


図 1 (a) Ir 金属のナノピラー構造を有する Ir: SrTiO₃ 光電極の断面 HAADF-STEM 像
(b) ナノピラー構造について。(c) ナノピラー構造周辺のバンドラインナップ

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薬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 SrTiO_3 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。断面 TEM 像を見ると SrTiO_3 基板の上に堆積した SrTiO_3 薄膜にもかかわらず、欠陥が多く薄膜層に存在するため、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 SrTiO_3 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。高品質な薄膜ではホール電子対のフォトキャリアの寿命を著しく長くし、光電極の機能を向上させる役割を担っている。

本研究では Ir 以外の貴金属のナノピラー構造を作成することを試み、光電極特性としての新しい機能性を開拓することを目的とする。特にこれまでにやってきた研究開発をベースにして、Pt, Pd, Rh のナノピラー構造を含む SrTiO_3 ベースの光電極を作成し、その合成条件と TEM 観察を中心に行った。

結果

Ir 金属のナノピラー構造を含む Ir: SrTiO_3 薄膜の光電極と同様に、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 $\text{SrTi}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ の焼結体ターゲットに集光し、アブレーションすることによって導電性を持つ Nb: $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に堆積した。ナノピラー構造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。その結果を図 2(a-c)に示す。

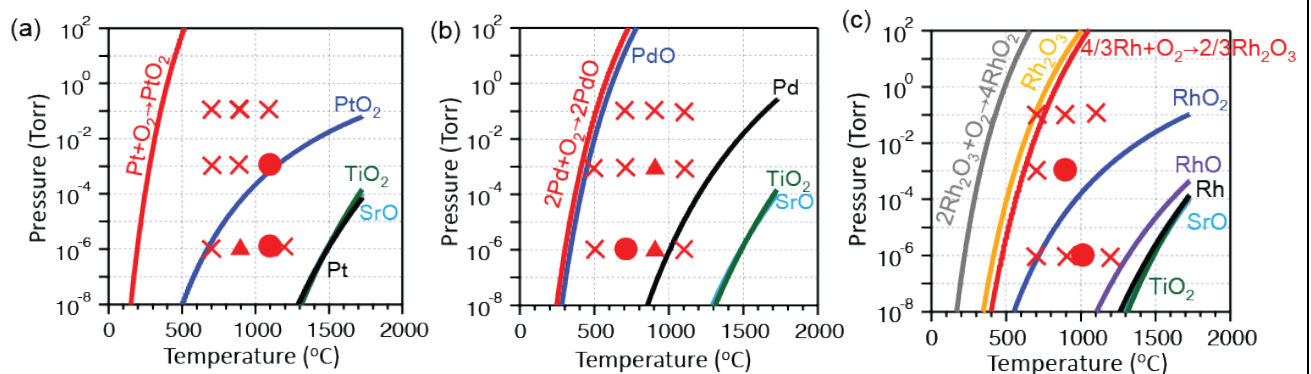


図 2(a-c) Pt, Pd, Rh の金属ナノピラーの堆積条件の最適化プロセスについて

特に Ir 金属を含むナノピラー試料では 1mTorr の酸素圧、 700°C の基板温度が最も最適であった。この成膜条件から、酸素圧、基板温度を系統的に変更し、最適化を行っている。図 2(a-c)に示す“O”の合成条件では、AFM 像観察から Ir ナノピラーの構造の成長時に観測された突起構造が観測され、ナノピラー構造自己組織的に析出していることを示唆している。一方、“X”の点においては、平坦な薄膜が成長しており、ナノピラー構造は成長していないと予想される。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°C 付近、Pd の場合は 1×10^{-6} Torr の酸素圧、 700°C 付近、Rh 金属の場合は 1mTorr の酸素圧、 900°C 付近でナノピラー構造が自己組織化したと予想される。

AFM 測定からの堆積条件のスクリーニング結果を調べるために、名古屋大学工学研究科の山本教授グループと共同研究を行い、最適化条件で作製した Pt:SrTiO₃、Pd:SrTiO₃、Rh:SrTiO₃ 薄膜試料の HAADF-STEM 像の観察を行った。通常の TEM の試料作製では FIB を用いたプロセスが用いられるが、試料へのダメージの低減を図るため、いずれも FIB を用いないプロセスを適用した。薄膜の表面と表面を高分子で接着し、機械研磨加工、最終的にはディンプリング加工と短時間のアルゴンイオンミリングで仕上げを行った。このようなプロセスを経て作製した試料の HAADF-STEM 像を測定し、その結果を図3に示す。

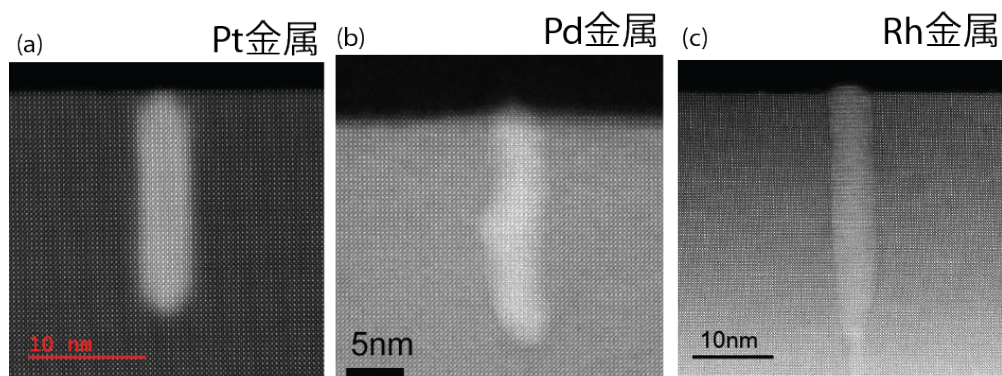


図3 Pt:SrTiO₃、Pd:SrTiO₃、Rh:SrTiO₃ 薄膜試料の断面方向の HAADF-STEM 像

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。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。

考察

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、① 可視光応答性があり、② 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ピングされなかったため、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ピングされ、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。

今後の展開

現在、Au 金属のナノピラー構造を含む SrTiO₃ 薄膜の光電極作製に取り組んでいる。Pt, Pd, Rh で培った成果をもとに、ナノピラー構造を有する薄膜試料の作製に成功しつつある。現時点では光電極の評価までには至っていないものの、プラズモン吸収による可視光応答性やショットキー界面を利用した増強作用の観察に向け、研究開発を進める。