T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	遷移金属酸化物薄膜の作製と光電気化学特性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	増子尚徳
Author(English)	Hisanori Mashiko
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10133号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大友 明,和田 雄二,山中 一郎,波多野 睦子,神谷 利夫
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10133号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	応用化学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　工学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	増子　尚徳	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	大友　明
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本論文は「遷移金属酸化物薄膜の作製と光電気化学特性に関する研究」と題し、以下の６章により構成されている。

第１章「序論」では、ソーラー水素製造に向けた光電極材料の研究例を工業的および学術的観点からまとめ、現在の課題について述べている。また、可視光吸収能を有する $3d^n$ 系の遷移金属酸化物に着目し、良質な薄膜試料を用いてバンドギャップや電子構造を明らかにしつつ光電極の材料開発を行うことの重要性について述べ、本研究の目的と意義を明らかにしている。

第２章「配向を制御した α-Fe_2O_3 光電極の作製と光電気化学特性評価」では、α-Fe_2O_3 の光電極構造に対して、結晶方位と光電気化学特性の相関を明らかにしている。パルスレーザ堆積（PLD）法を用いて、単結晶 α-Al_2O_3 基板の c 面と m 面上に Ta を添加した SnO_2 薄膜、その上に α-Fe_2O_3 薄膜を積層したエピタキシャルな二層膜が、ともに平坦な表面と高い結晶性を有することを見出している。これらの光電極構造上で光電気化学的な水の酸化反応が進行するときの電流値、光電流の立ち上がりポテンシャル、表面準位に起因する静電容量を比較することで、それぞれにみられる差が α-Fe_2O_3 の結晶方位で異なる導電率や電解液と接触する結晶面の化学的性質に起因することを明らかにしている。

第３章「$(Cr_xFe_{1-x})_2O_3$ 混晶薄膜の作製と光電気化学特性評価」では、全率固溶体を形成する $(Cr_xFe_{1-x})_2O_3$ の光電極構造に対して、電子構造と光電気化学特性の相関を分光学的に明らかにしている。PLD 法を用いて表面が平坦で高結晶性の薄膜を作製し、広い組成範囲で α-Fe_2O_3 や Cr_2O_3 よりも混晶の禁制帯幅が減少することを見出している。共鳴光電子分光法と X 線吸収分光法を用いて、その起源が Cr $3d \rightarrow$ Fe $3d$ で許容される光学遷移であることを明らかにしている。禁制帯幅の減少に伴って光電気化学的な水の酸化反応がより長波長の光で進行することや、Cr 組成の増加に伴って光電流の立ち上がりポテンシャルが正側にシフトする起源を電子構造の観点から解明している。

第４章「表面を修飾した光電極における光電気化学特性評価」では、α-Fe_2O_3 光電極上に堆積させる化合物や堆積手法を検討し、光電流の立ち上がりポテンシャルを下げる表面化学修飾について明らかにしている。後周期の遷移金属を含むリン酸コバルト塩（Co-Pi）と NiO が有用であり、前者ではマイクロ波加熱処理を含む光堆積法が、後者では PLD 法が堆積手法に適することを見出している。両化合物に共通する重要な知見として、光電流の立ち上がりポテンシャルの低減に必要な堆積量は１～２分子層程度の厚みで十分であり、表面化学修飾の効果は光電極表面と電解液の間に存在する電荷移動抵抗の低下と静電容量の変化によるものであると結論している。

第５章「MTiO$_3$（M = Mn, Fe, Co, Ni）薄膜の作製と光電気化学特性評価」では、結晶構造が同一、かつ２つの遷移金属元素から構成される複酸化物に対して、電子構造と光電気化学特性の相関を明らかにしている。遷移金属酸化物は、前周期のモット-ハバード型絶縁体的な電子構造から後周期の電荷移動型絶縁体的な電子構造に劇的に変化する特徴を有し、それぞれの利点である可視光吸収と高い導電率が協調する効果を明らかにする意義が述べられている。PLD 法を用いてイルメナイト型構造を有する MTiO$_3$（M = Mn, Fe, Co, Ni）の単相薄膜合成に取り組み、高結晶性の光電極構造が得られている。すべての試料は O $2p \rightarrow$ Ti $3d$ の光学遷移に帰属される強い紫外光吸収に由来して類似の光学スペクトルを示すが、共鳴光電子分光法、X 線吸収分光法、第一原理計算を用いて決定した電子構造と光電気化学特性には顕著な傾向が現れることを見出している。$MnTiO_3$ は Mn $3d$ に由来する局在化した価電子帯上端の電子構造を有するのに対し、他の試料は遷移金属と酸素との混成により拡がった価電子帯上端の電子構造を有することを明らかにしている。このことが、まず $MnTiO_3$ の光電極だけが低い光電流値と高い立ち上がりポテンシャルを示すことに起因し、次に $FeTiO_3$、$CoTiO_3$、$NiTiO_3$ の順に光電流は大きくなる傾向が後周期にかけて価電子帯上端における O $2p$ の寄与が伝導率の増加に起因すると結論している。

第６章「総括」では、本研究で得られた成果をまとめ、その学術的および工学的意義を明らかにしている。

これを要するに本論文は、$3d^n$ の系遷移金属酸化物の薄膜を用いて、配向、組成、表面修飾化合物、ヘテロ金属の組合せが光電気化学特性に及ぼす効果を系統的に検討した成果であり、単結晶薄膜作製技術を活かすことで各要因を抽出し、電子構造評価の結果と併せることで d^0 系の遷移金属酸化物とは一線を画した新しい材料設計の指針を提案することに成功している。以上は実用的な光電極を開発する上で重要な指針を提供するなど工業的にも貢献している。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	応用化学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　工学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	増子　尚徳	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	大友　明
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

Solar-hydrogen production through photocatalytic water splitting has been studied for aiming at conversion of solar energy to clean fuel. In this dissertation, photoelectrodes based on epitaxial thin-films of the $3d^n$ ($0 < n < 10$) transition-metal-oxide were fabricated to study their photoelectrochemical (PEC) characteristics.

In chapter 2, epitaxial α-Fe_2O_3/Ta-doped SnO_2 bilayers are prepared by pulsed-laser deposition (PLD) in order to elucidate the α-Fe_2O_3 photoanodic properties with different orientations. It is found that photocurrent (photocurrent-onset potential) of the *m*-axis oriented samples is larger (lower) than that of the *c*-axis ones and differences in surface states between *c*- and *m*-planes.

In chapter 3, the correlation between electronic structure and spectroscopic property of PEC is revealed for $(Cr_xFe_{1-x})_2O_3$ photoanodes. The solid-solution thin films prepared by PLD show the band-gap narrowing, which arises from charge transfers from Cr 3*d* to Fe 3*d* state. It is found that the cutoff wavelength and onset potential of photocurrent systematically increase with increasing Cr content.

In chapter 4, impact of Co-Pi or NiO deposits on α-Fe_2O_3 photoanodes is investigated. Both deposits result in substantial decrease in the overpotentials in water oxidation reaction, and only a few monolayers are enough to drive cathodic shifts of the photocurrent-onset potentials. This phenomenon can be attributed to the lower charge transfer resistances and capacitances at electrode/electrolyte interfaces.

In chapter 5, PEC properties of MTiO$_3$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) thin films prepared by PLD is investigated to reveal chemical trends. It is clarified that $MnTiO_3$ has lower photocurrent and higher photocurrent-onset potential due to localized Mn 3*d* state at conduction band maximum (CBM). On the other hands, magnitude of photocurrents, increasing in order of $FeTiO_3$, $CoTiO_3$, and $NiTiO_3$, are observed, which can be attributed to increasingly larger hybridizations of O 2*p* states at CBM.

It is concluded that the effects of crystal orientation, composition, surface modification, or electronic structure on PEC properties are verified for some $3d^n$ transition-metal-oxide thin films. The present study demonstrates the power of utilizing well-defined epitaxial thin films to investigate the PEC properties of visible-light driven photoelectrodes.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).