

# $MTiO_3$ 薄膜 ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) の光アノード特性と電子状態 Photoanodic properties and electronic structures of $MTiO_3$ films ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ )

吉松 公平<sup>1,\*</sup>, 増子 尚徳<sup>1</sup>, 大友 明<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>東工大物質理工学院, 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

<sup>2</sup>東工大元素戦略, 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

Kohei Yoshimatsu<sup>1,\*</sup>, Hisanori Mashiko<sup>1</sup>, and Akira Ohtomo<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan

<sup>2</sup>MCES, 4259 Nagatsuda-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa, 226-8503, Japan

## 1 はじめに

太陽光を利用して水から水素と酸素を生成する光触媒反応は、持続可能な社会実現の鍵となる技術である。二酸化チタン ( $TiO_2$ ) は光触媒反応への耐久性はあるものの、バンドギャップが大きく可視光応答性がない欠点を持つ。一方で、部分的に  $d$  電子が占有された遷移金属酸化物 ( $MO_x$ ) では、可視光吸収を示すものの、狭い  $d$  バンド幅による光生成キャリアの低移動度が問題となっている。そのため、光触媒に求められる高効率と高耐久性を両立する最適な物質は未だ見つかっていない。

イルメナイト型構造を持つ  $MTiO_3$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) は、 $c$  軸方向に  $MO_6$  八面体と  $TiO_6$  八面体が交互に積層した自然超格子構造を持つ (図 2 挿入図)。これを  $TiO_2$  と  $MO_x$  の混晶材料と見ると、両者のメリットを併せ持つ高性能な光触媒材料になると期待される。そこで本研究では  $MTiO_3$  薄膜 ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) を形成し、系統的な光アノード特性の評価を行った。また、得られた電極特性の違いを電子状態の観点から明らかにするため、放射光を用いた X 線吸収分光 (XAS) と光電子分光 (PES) 測定を行った。

## 2 実験

$MTiO_3$  薄膜 ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) 薄膜はパルスレーザ堆積法を用いて作製した。下部電極として Ta ドープ  $SnO_2$  薄膜を堆積した  $m$  面  $\alpha$ - $Al_2O_3$  を基板に用いた。基板温度を  $650\text{ }^\circ\text{C}$  から  $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、酸素分圧を  $1 \times 10^{-3}$  Torr から  $1 \times 10^{-5}$  Torr の範囲で制御し、各薄膜の作製条件を最適化した。X 線回折測定より、全ての薄膜が  $c$  軸方向に  $MO_6$  八面体と  $TiO_6$  八面体が交互積層したイルメナイト構造を持つことを明らかにした。光源には回折格子により単色化した Xe ランプを用いた。光電気化学測定は  $MTiO_3$  薄膜を作用極、Pt を対極、Ag/AgCl 電極を参照極とした 3 電極式のセルにより、 $0.1\text{ M NaOH}$  水溶液を用いて行った。

XAS と PES 測定は、BL2A に常設された光電子分光測定装置を用いて室温で行った。光電子分光測定時のエネルギー分解能はおよそ  $200\text{ meV}$  とした。X 線吸収分光測定は全電子収量法にて行った。

## 3 結果および考察

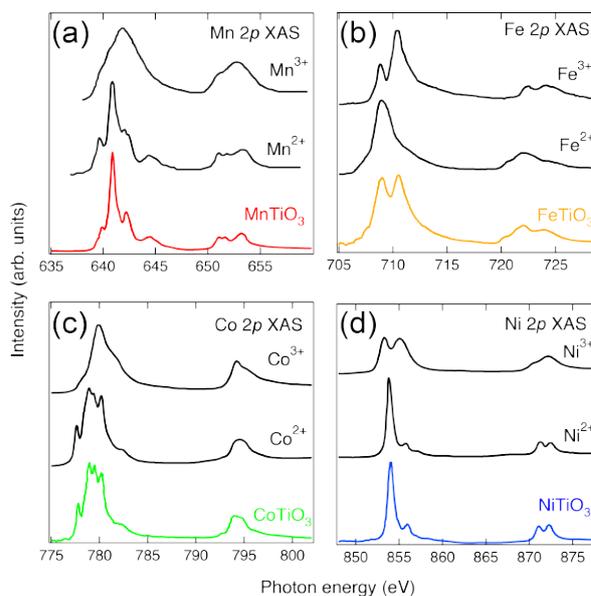


図 1.  $MTiO_3$  薄膜の (a) Mn  $2p$ , (b) Fe  $2p$ , (c) Co  $2p$ , (d) Ni  $2p$  XAS スペクトル。各遷移金属の+2 価と+3 価の XAS スペクトルを参照として示している [1-5]。

図 1 に  $MTiO_3$  薄膜 ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) の  $M 2p$  XAS スペクトルを示す。参照スペクトルとの形状比較から、図 2(a) の Mn, (c) の Co, (d) の Ni イオンは+2 価の状態であることがわかる。一方で、図 2(b) の Fe  $2p$  XAS スペクトルを見ると、その形状は+2 価や+3 価の参照スペクトルと異なっている。 $\sim 710\text{ eV}$  付近の  $L_3$  ピークの形状を見ると、 $FeTiO_3$  の Fe  $2p$  XAS スペクトルは  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  の参照スペクトルのたし合わせに近い。 $Fe^{2+}$  は大気下で容易に  $Fe^{3+}$  に酸化されることを考慮すると、 $FeTiO_3$  薄膜の Fe イオンは表面が+3 価、内部は+2 価の状態を取ると考えられる。また、別途測定した Ti  $2p$  XAS スペクトルでは、全ての  $MTiO_3$  薄膜で  $Ti^{4+}$  状態を取るとの結果が得られた。これら XAS スペクトルの結果から、本研究で作製した薄膜は全て  $M^{2+}Ti^{4+}O_3$  の価数状態を取ることが明らかとなった。

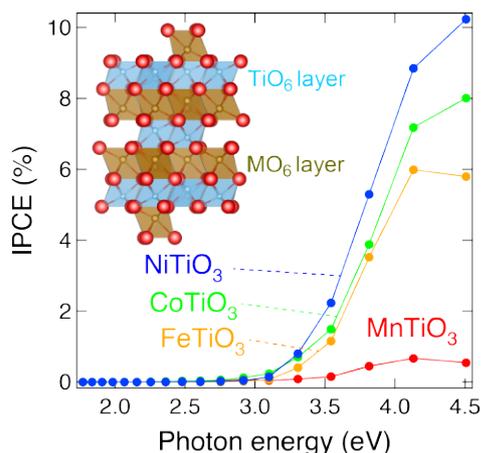


図2.  $MTiO_3$  光アノード薄膜 ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) の外部量子効率 (IPCE)。挿入図はイルメナイト構造の模式図。

図2に  $MTiO_3$  光アノード薄膜 ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) の外部量子効率 (IPCE) を示す。全ての薄膜で  $h\nu = 3.0$  eV 付近から IPCE が立ち上がり、可視光領域で水分解光電極反応が進行していることがわかる。 $MTiO_3$  間で比較すると、 $MnTiO_3$  は非常に効率が悪く、紫外領域においても IPCE が 1% 程度とわかる。一方で、その他の物質では光のエネルギーとともに IPCE も大きく増加し、 $NiTiO_3$  では  $h\nu = 4.5$  eV で 10% を超える IPCE が得られた。 $MTiO_3$  間で IPCE を比較すると、 $NiTiO_3 > CoTiO_3 > FeTiO_3 \gg MnTiO_3$  と遷移金属の原子番号が大きくなると効率が上昇する傾向が得られた。

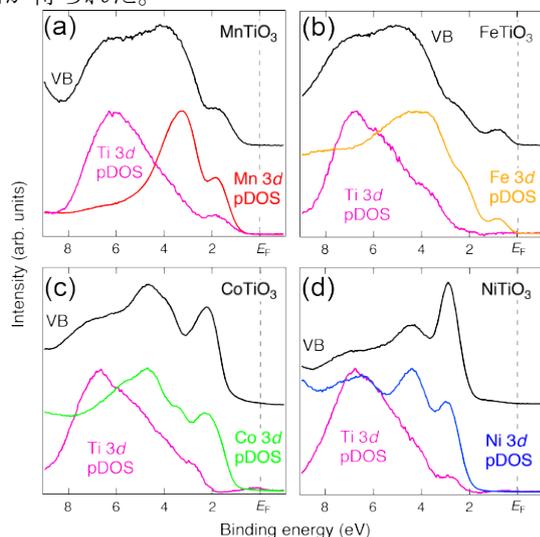


図3.  $MTiO_3$  薄膜 ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) の電子状態。黒色は価電子帯スペクトルを示す。ピンクは Ti 2p-3d, 赤は Mn 2p-3d, 黄は Fe 2p-3d, 緑は Co 2p-3d, 青は Ni 2p-3d 共鳴光電子スペクトルより得られた各遷移金属の 3d 部分状態密度。

図3に  $MTiO_3$  薄膜の価電子帯近傍の光電子スペクトルを示す。価電子帯は  $M 3d$ ,  $Ti 3d$ ,  $O 2p$  状態により形成されると考えられるが、遷移金属の種類によ

りその形状は大きく異なっている。価電子帯の詳細な電子状態解析のため、元素選択的な電子状態が観測可能な共鳴光電子分光測定を行った。図3(a-d)から、Ti 2p-3d 共鳴光電子スペクトルにより得られた Ti 3d 部分状態密度は遷移金属  $M$  に依存せず、ほとんど同じ形状を持つことがわかる。ここで Ti イオンは +4 価であり、 $3d^0$  電子配置であることから、スペクトルの共鳴増大は  $O 2p$  との混成により生じている。すなわち、共鳴光電子スペクトルから得られた Ti 3d 部分状態密度は  $O 2p$  状態密度を反映していることになる。対して、 $M 2p-3d$  共鳴光電子スペクトルから得られた  $M 3d$  部分状態密度の形状は物質に大きく依存している。図3(a)の Mn 3d 部分状態密度は 1-3 eV 付近に2つの大きなピークを持ち、Ti 3d ( $O 2p$ ) 状態と重なりが小さい。一方で、Fe, Co, Ni と原子番号が大きくなるにつれて高結合エネルギー側にも 3d 部分状態密度が現れ、Ti 3d ( $O 2p$ ) 状態と重なりが大きくなっている。

ここで光アノードの IPCE と価電子帯の電子状態を比較すると、効率が高い材料ほど  $M 3d$  と  $Ti 3d$  ( $O 2p$ ) 状態密度の重なりが大きいことがわかる。 $MTiO_3$  は  $M 3d$  状態の存在により可視光領域で光ホールを生成することができるものの、狭い  $d$  バンドからその移動度は低い。そのため、光生成ホールは  $O 2p$  状態を通り電極/水溶液界面へと移動することになる。よって、 $M 3d$  状態と  $O 2p$  状態の重なりが大きい材料では効率良く光ホールの生成から移動が実現され、結果として高い IPCE が得られると考察される。

#### 4 まとめ

本研究では  $MTiO_3$  薄膜 ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) を形成し、光アノード特性評価と電子状態解析を行った。XAS スペクトルから  $M^{2+}Ti^{4+}O_3$  の価数状態を、PES スペクトルから 3d 部分電子状態を明らかにし、 $O 2p$  状態との重なりが大きい  $MTiO_3$  で高い IPCE が実現することを明らかにした。

#### 参考文献

- [1] C. Mitra *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 092404 (2003).
- [2] T. J. Regan *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 214422 (2001).
- [3] T. Burnus *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 125124 (2008).
- [4] C. Piamonteze *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 020406(R) (2005).
- [5] G. Cressey *et al.*, Phys. Chem. Minerals **20**, 111 (1993).

#### 成果

- [1] K. Yoshimatsu, H. Mashiko, N. Umezawa, K. Horiba, H. Kumigashira, and A. Ohtomo, "Electronic structures and photoanodic properties of ilmenite-type  $MTiO_3$  epitaxial films ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ )" J. Phys. Chem. C **121**, 18717 (2017).

\* k-yoshi@apc.titech.ac.jp