



研究ノート

シリコン粉末の光触媒への利用

米 山 宏*

はじめに

化学の分野における太陽エネルギー利用に関連した研究として、半導体粉末を溶液中に分散し、これを光触媒に用いて溶液内で化学反応を起させ有用な化学物質を得ようとする研究があり、最近かなりの関心が持たれるようになってきた。これまでのこの分野の研究は、半導体光触媒の作用機作を理解するための基礎研究という性格が強く、半導体粉末として水溶液中で安定で腐食され難い酸化チタンやチタン酸ストロンチウムなどが用いられてきた。しかし、これらの粉末を用いたのでは太陽光の中の紫外光しか利用することができず、光触媒反応を太陽エネルギー利用のための研究として眺めると満足なものであった。

太陽エネルギーの効率的利用をはかるうえでシリコンはもっともすぐれた特性を有する半導体のひとつであり、これを光触媒に用いることができれば、太陽エネルギー利用研究としての性格が明確になる。しかし、シリコンをはじめ太陽エネルギー利用のうえで優れた波長特性、光電特性を有している半導体は、水溶液および水がわずかでも存在する非水溶液系で不安定であり、たとえば、シリコンの場合には、その表面が絶縁性酸化膜に変化しやすく(酸化的分解)また、状況によってはシランを生成して(還元的分解)光応答性を失う。そこで、これらの半導体を用いようとする際の最大のポイントは、半導体を水が存在する系でも使えるように安定化することである。しかし、粉末触媒では、この安定化の問題は基本的に難かしい面があり、今日まで、たとえ短期間であったとしても安定

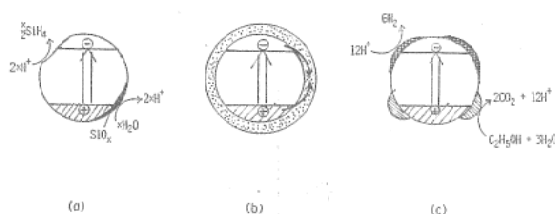


図1 シリコン粉末触媒のエタノール水溶液中での機能

- (a) 未修飾(不安定) (b) 安定物質による全面被覆(光触媒として機能しない)
(c) 酸化サイトと還元サイトの選択的修飾

化に成功したと認められる研究例はない。

今日の半導体触媒機作に関する理解によれば、半導体触媒は、その表面で電気化学的酸化と還元を引き起こすことによって機能する。酸化と還元とが同じひとつの触媒粉末上で起ることから、触媒粉末上には、それぞれの反応に選択的に関与する活性点があると思われる。すなわち、光励起生成した正孔が溶液側から電子を引き抜く場としての酸化サイトと、生成した電子が溶液中の反応種へ移動する場である還元サイトがある(図1)。したがって、これらのサイトが、それぞれ、有効に働きうるように安定化を考えなくてはならない。たとえば、もみ、粉末の全面を導電性の薄膜で覆ってしまうと、電子と正孔は溶液との間で独立的に電荷の授受を行う前に薄膜内で結合して失活してしまう(図1(b))。安定な薄膜で被覆することによって粉末触媒を安定化させようとする、酸化反応サイトと還元反応サイトを選択的に被覆する方法を採らなければならない(図1(c))。また、選択的な触媒活性の付与が必要となる場合も考えられる。このような難かしい問題を含んでいるが、ひとつの可能性のある方法を見出したので簡単に記してみたい。

*米山 宏(Hiroshi YONEYAMA), 大阪大学, 工学部, 応用化学科, 田村研究室, 助教授, 工学博士, 電気化学

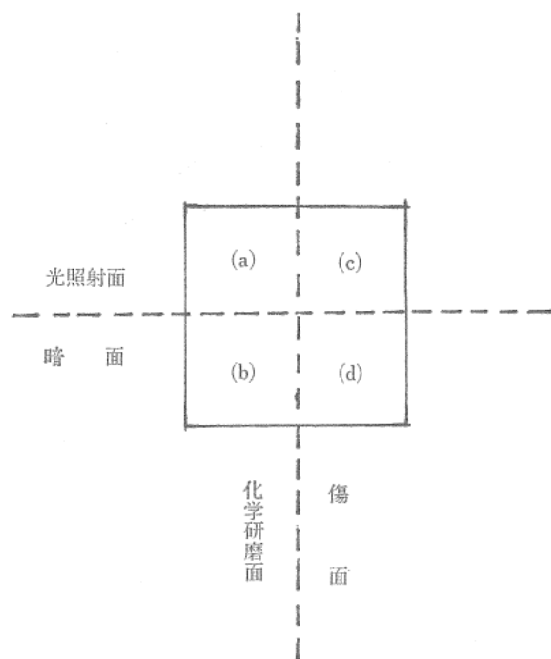


図2 単結晶n型シリコン半導体の反応活性面の
大まかな分類
(a) 酸化反応活性面 (d) 還元反応活性面

酸化サイトと還元サイトの選択的修飾

単結晶を用いた次の実験から、酸化サイトと還元サイトを選択的に修飾できる可能性が示唆される。エッチングを施したn型シリコン単結晶の平滑面の半分をエメリペーパー $\#500$ でこすって傷をつける。結晶の裏面と側面とを樹脂を用いて絶縁してから、ピロールと過塩素酸銀を溶かしたアセトニトリル中に浸漬し、窒素通気下でエッチング面の半分と傷面の半分のみを300Wタングステン-ハロゲン灯で照射すると、光照射しているエッチング面(図2(a)部)上にピロールの酸化重合体であるポリピロールが析出し、一方、銀イオンの還元による銀の析出が主として暗部の傷面(図2の(d)部)に欠陥の分布に応じて点在して生じる。この結果は、n型シリコンの酸化サイトがポリピロール、還元サイトが銀によって選択的に覆われることを示しているとともに、欠陥部分が還元反応サイト、欠陥のない面で光が当たっているところが酸化反応サイトとして働くことを示している。

単結晶で見られた表面の反応選択性はn型シリコン粉末に対しても同様に見られるものと考えられる。そこで、n型シリコン粉末を上記の

溶液中に分散させ、スターラーで攪拌しながら窒素通気下で光照射を行った。触媒実験に用いた粉末は、約その半数が平均粒径数 μm で、他の半数が11–20 μm であり、これらの個々の粉末粒子上への析出状態を調べることはできなかったが、シリコン単結晶ウェーハを粉砕することによって調製した大きい粉末(粒径100 μm 以上)について、銀の析出状態を走査電子顕微鏡を用いて調べると、銀が粉末表面上に点在して析出していることを認めた。したがって、銀とポリピロールが粉末の還元サイトと酸化サイトにそれぞれ選択的に析出したものと判断できる。調製した粉末をさらに、塩化白金酸を溶かしたエタノール溶液に分散懸濁し1時間光照射したのち、粉末に析出している金属部をX線マイクロアナライザーで分析すると、つねに銀と白金とが同時に検出され、このことから、白金が銀のうえに析出したものと判定した。

析出量についてみると、30分の光照射で、濃度0.1モル/ dm^3 の過塩素酸銀とピロールの混合溶液から、シリコン粉末1g当り約0.3mgの銀が析出した。ポリピロール生成の反応電子数2.25をもとにしてその析出量を見ると0.67mg程度である。この両者を析出させた銀/シリコン/ポリピロール粉末の銀上への白金の析出は、2ミリモル/ dm^3 の塩化白金酸を用いた時、1時間の光照射でシリコン粉末1g当り約1mgであった。

表面修飾したシリコン粉末の触媒活性

調製した触媒の活性と安定性をエタノール水溶液からの水素発生反応について調べた。水の直接分解による水素発生反応の方が反応としての意義は大きいだが、この反応を起すに要する理論最小エネルギー(1.23 eV)はシリコンのバンドギャップ(1.1 eV)よりも大きいため、シリコンの光照射によって励起生成する電子と正孔では水の直接分解はできない。

図3に4種類の触媒について、水素の発生量を時間の関数として示す。銀とポリピロールで修飾してからさらに銀の上に白金を析出させた触媒Pt(Ag)/Si/polypyrroleは、白金を担持していないAg/Si/polypyrrole、酸化サイトを

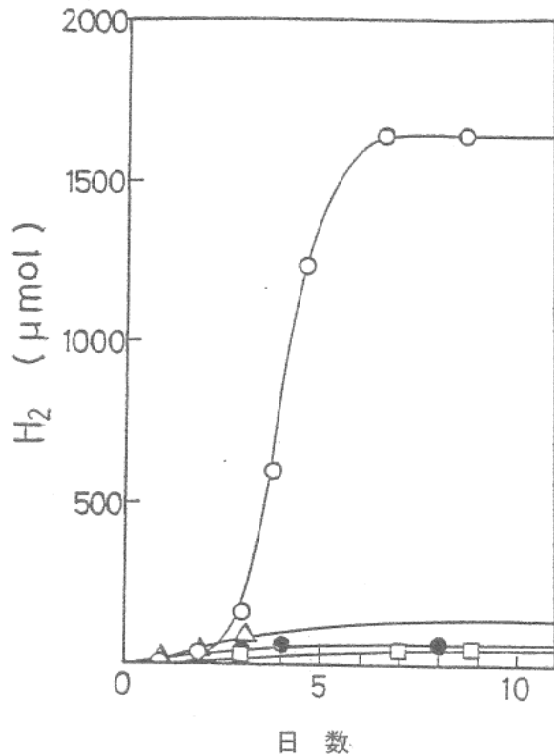
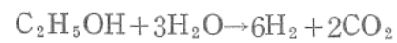


図3 光照射時間の関数としての発生水素量
 触媒：0.2g, 溶液：水-エタノール混合溶液
 (50容量パーセント) 10ml
 (○) Pt(Ag)/Si/Polypyrrole,
 (△) Pt/Si, (□) Ag/Si/Polypyrrole,
 (●) Si

ポリピロールで被覆せず還元サイトのみを白金で被覆した Pt/Si, および, 表面修飾を施さない触媒に比べて, 水素発生速度が圧倒的に大きく活性が高い. この触媒では, Ag/Si/Polypyrrole による安定化に加えて, 銀上に析出している白金が水素発生の触媒として働いたため

に, 他のものに比し大きい活性を示したものと考えられる. Pt/Si では, 酸化サイトを被覆していないために, その部位がきわめて容易に酸化されて絶縁性酸化物に変化するため, 触媒として機能しないと考えられる. いずれにしても, 最良の結果の得られた Pt(Ag)/Si/polypyrrole でも光量子変換効率はまだ不満足なもので, 550nmで約2.1%であった.

水素以外の生物として, 炭酸ガスが一番多く認められ, ついでアセトアルデヒドが少量, 酢酸, メタン, エタンが微量生成していた. したがって, 主反応は,



であり, この反応を起すに必要な理論最小エネルギーは0.083 eV であり, シリコン光触媒によってきわめて容易に起りうる反応である.

図3に示されているように, 水素発生は継続的に5日程起ったのちに停止し, 触媒の活性がこの時点で失われたことが分る. したがって, 本研究で考案した光誘起反応を用いるシリコン表面の修飾による安定化が, 現時点では完全なものではないことを認めざるを得ない. しかし, シリコン粉末を水が存在する系で半導体光触媒として用いて相当時間働かせうることを示したのは, 本研究が世界で最初であり, この点において, 光誘起反応過程を利用した表面修飾によりシリコン粉末を安定化させる方法は, シリコンの安定化法としてのひとつの可能性を示しているものと思う.