

半導体ナノ粒子のプラズマ合成と水素生成光触媒への応用

Plasma CVD synthesis of a-SiC semiconductor nanoparticles and its application to photocatalysts for H₂ evolution

山口大学大学院創成科学研究科 ○本多 謙介

Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ., °Kensuke Honda

E-mail: khonda@yamaguchi-u.ac.jp

半導体材料の応用が電気電子分野だけでなく医療や環境分野へと進むにつれて、新たな特性を示す半導体材料が必要とされている。半導体材料の光触媒への応用は、環境分野における応用の一例であるが、光触媒の対象物質を反応させるのに最適な電子構造（バンドギャップ）と、反応性（反応面積）向上のための粒子サイズを同時に制御可能な半導体材料が求められている。

我々の研究グループは、プラズマ CVD 法の原料に窒素原子とケイ素原子を含んだ炭化水素化合物を用いることによって、窒素をドーピングしたアモルファスシリコンカーバイド (a-SiC) 半導体の作製に成功した。この a-SiC 薄膜は、添加する Si 量に応じて、光学ギャップが 0.5eV (黄色) ~ 2.7eV (青色) の範囲で任意に変更可能な n 型半導体として機能する。この半導体をナノ粒子化し、サイズ制御が可能になれば、目的とする光学ギャップ可変かつサイズ可変な半導体ナノ粒子とその作成手法を具現化することができる。我々の研究グループは、a-SiC をプラズマ合成する際、プラズマ中に多数の細孔を有する不導体板を挿入し、細孔内部に局所的にプラズマパワー密度の高い領域を形成すれば、原料がこの領域を通過する際に核が成長し、ナノ粒子を得ることができることを見出した。この a-SiC 半導体ナノ粒子の直径は、核が細孔内部を通過する時間（細孔板の厚さ）を制御することで、271 から 14.8nm (図 1) までの変更が可能であり、a-SiC ナノ粒子の光学ギャップも、Si 添加量の変更で 2.04eV から 1.19eV まで変化させることができる。光学ギャップの制御範囲が狭いものの、光学ギャップ可変かつサイズ可変な半導体ナノ粒子の新たな合成手法である。

光触媒は有害な有機物質の分解や水分解による水素生成に応用されている。しかしながら、TiO₂、Ta₂O₅、Ta₃N など、現在光触媒として使用されている材料は、水素生成効率が低く、分解できる化学種に制限があるという問題がある。それぞれの光触媒によって、酸化還元可能な化学種を決定する因子に次の条件がある：①分解する物質の酸化準位よりも光触媒の価電子帯上端が下に、還元準位よりも光触媒の伝導帯下端が上に位置すること、②分解する化学種が光触媒表面に吸着すること。前述の問題は、既存の光触媒において、バンドギャップの制御および表面に様々な吸着サイトを導入することが困難であることに由来している。したがって、任意の化学種を反応させられる光触媒を可能とするには、光学ギャップ可変かつ表面構造を制御可能な光触媒材料が必要である。先に述べた通り、我々の研究グループは光学ギャップとサイズ可変な a-SiC 半導体ナノ粒子を開発している。この a-SiC ナノ粒子は表面構造も制御可能な材料であることから、高効率な水素生成光触媒の具現化を試みた。

a-SiC 中の Si/(Si+C) を 0.50 程度に調整することで光学ギャップを 1.99eV と 2.34eV に制御し、a-SiC ナノ粒子の価電子帯と伝導帯が水の酸化還元準位 (H₂ 発生電位と O₂ 発生電位) を挟む構造とした。水分解による H₂ 生成には、触媒表面に水吸着サイトが必要である。グラファイトでは、tri-s-triazine 構造が水吸着サイトとして働く。そこで、プラズマ CVD 合成の際に、原料に g-C₃N₄ を加えることで、a-SiC ナノ粒子表面に tri-s-triazine 構造を導入した。tri-s-triazine 構造を導入した a-SiC 半導体ナノ粒子を水に浸漬し、メタノール犠牲試薬共存下で、疑似太陽光 (200mW/cm²) を照射すると、0.55 ~ 0.03μmol/L · h の速度で H₂ を生成することが可能であった (図 2)。質量あたりの水素生成速度は、496μmol g⁻¹ h⁻¹ で Pt 担持 TiO₂ (1954 μmol g⁻¹ h⁻¹) の 1/4 の性能である。光学ギャップの最適化と水吸着サイトの導入により、太陽光と水から水素を生成可能な光触媒が具現化可能であることを証明した。

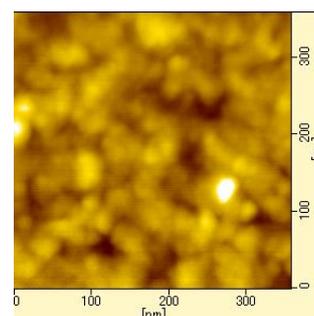


Fig. 1 AFM images of a-SiC nano particles with 14.8 nm of diameter

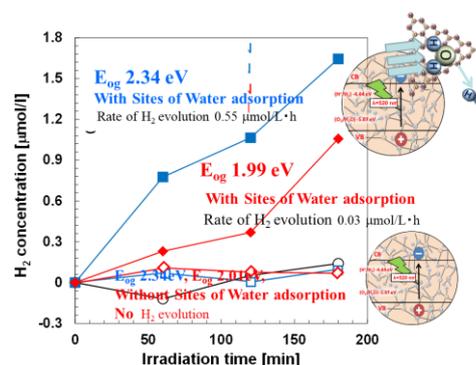


Fig. 2 Time profile of H₂ evolution at a-SiC photocatalysts.