

半導体複合材料を用いた光触媒効果 による水分解からの水素生成

神奈川県立産業技術総合研究所

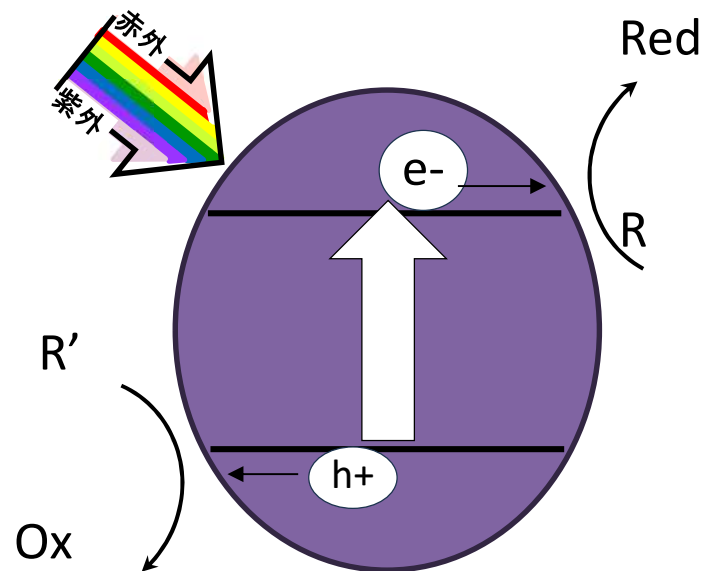
化学技術部 新エネルギーグループ

上席研究員 秋山 賢輔

2025年1月21日

光吸収にて発生する 励起キャリアの利用

TiO₂等



光触媒

電子を還元反応利用
⇒水分解・水素生成
二酸化炭素還元
(CO₂⇒CO、CHO、CH₄)

正孔を酸化反応へ利用

⇒ 酸素生成

有機物分解

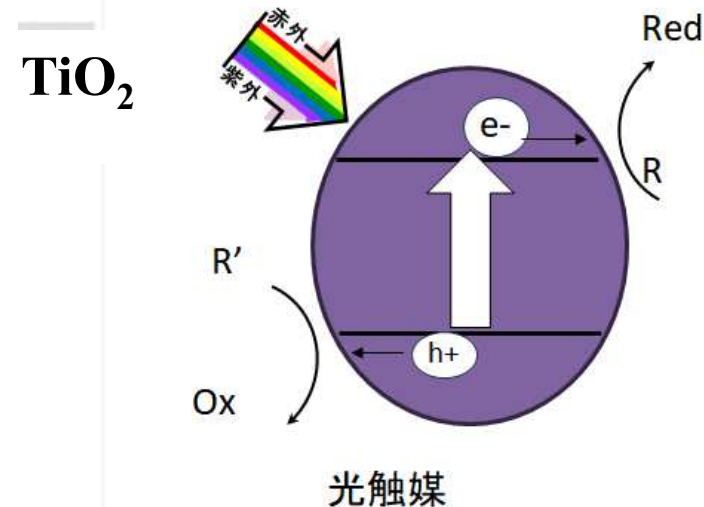
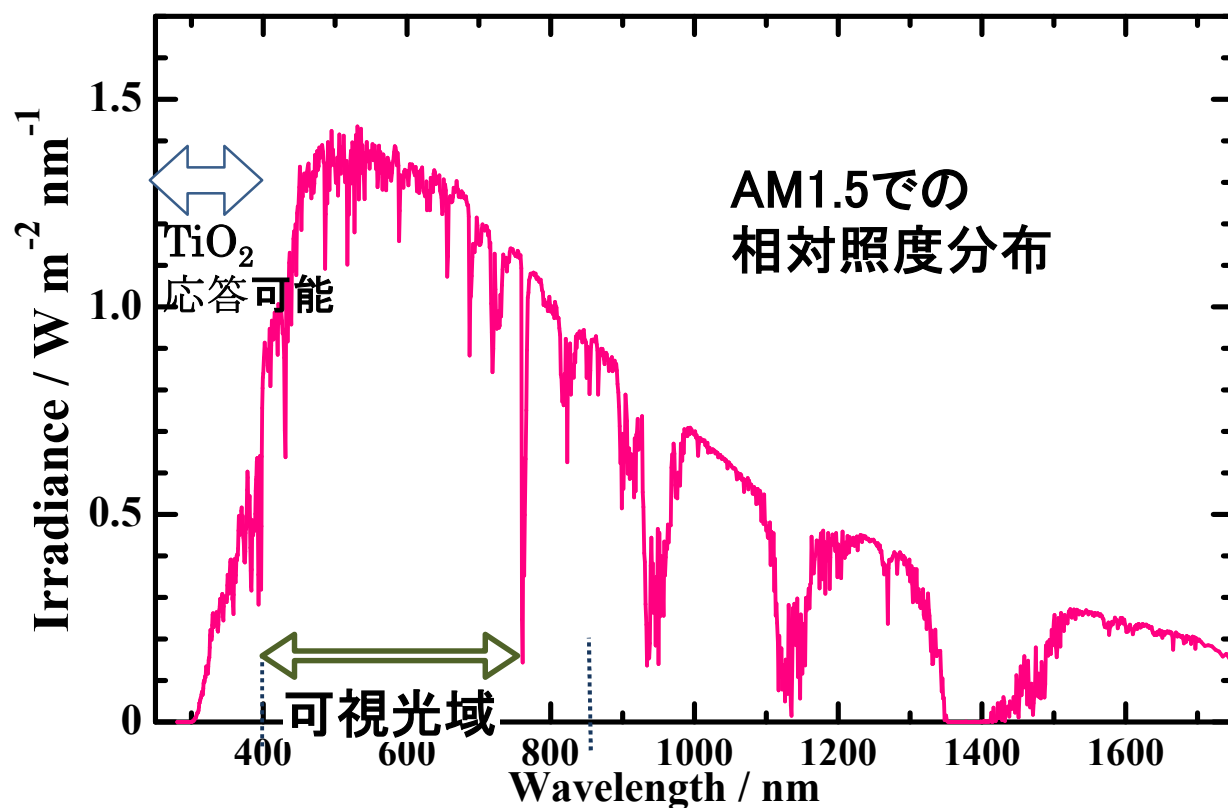
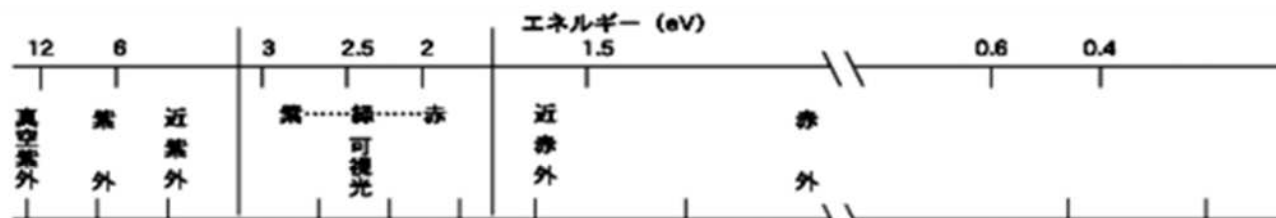
抗菌(抗ウイルス)、衛生、防汚
(病院、トイレ、空港、ビル)

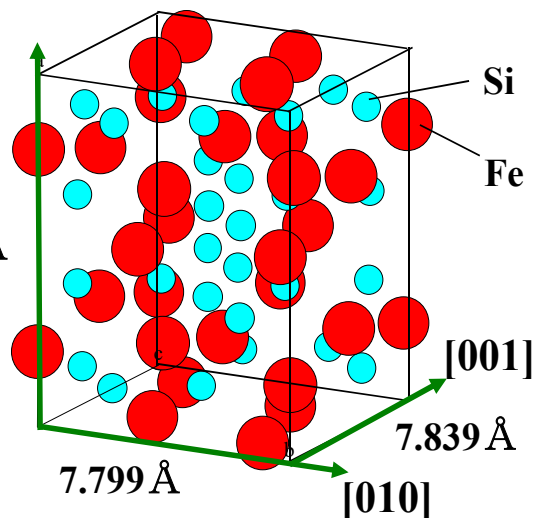
物質固有の禁制帯幅(バンドギャップ)

表面積(結晶粒のサイズ)

結晶欠陥

金属助触媒(種類、担持法、サイズ)





電気特性

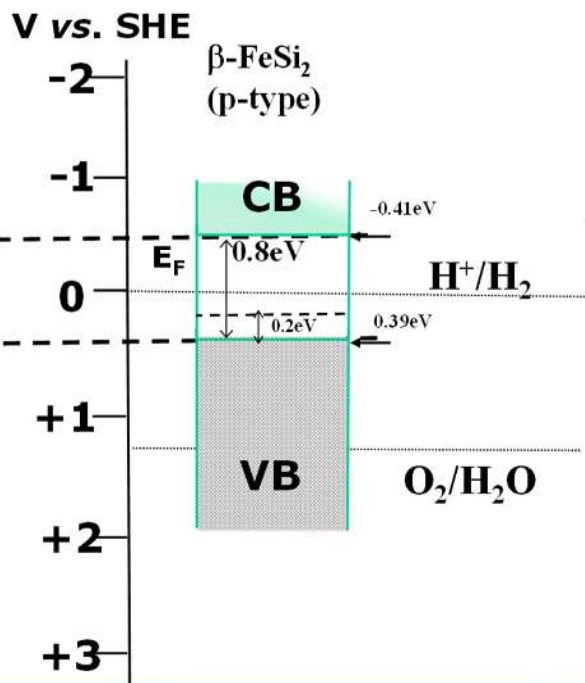
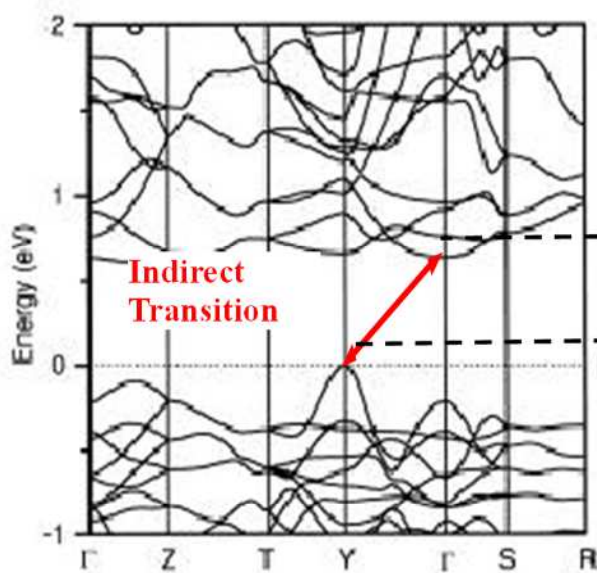
- 熱電材料 p型とn型の伝導制御可能
{ @600~800°C }
(自動車、宇宙探査機ボイジャー搭載)

磁気特性

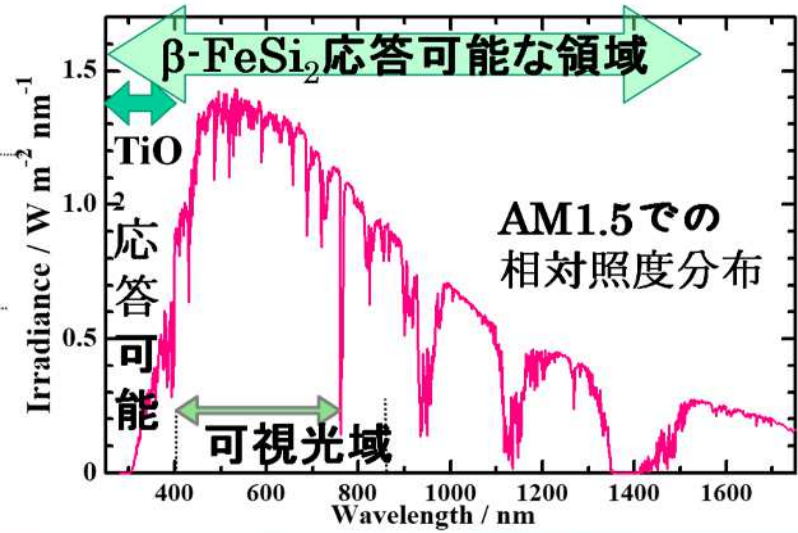
- Feという代表的な磁性元素で構成
cf. Fe-Si系の強磁性体
Fe₃Si → 磁気モーメント~2.3μB

光学特性

- 発光特性 1.55μm (光通信波長) で発光
- 受光特性 吸収特性がシリコンより1000倍高い
高感度受光素子



太陽放射スペクトルの
84%まで活用可能



D.B. Migas and L. Miglio :
Phys. Rev. B62 (2000) 11063.

ChemComm
COMMUNICATION

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

CrossMark

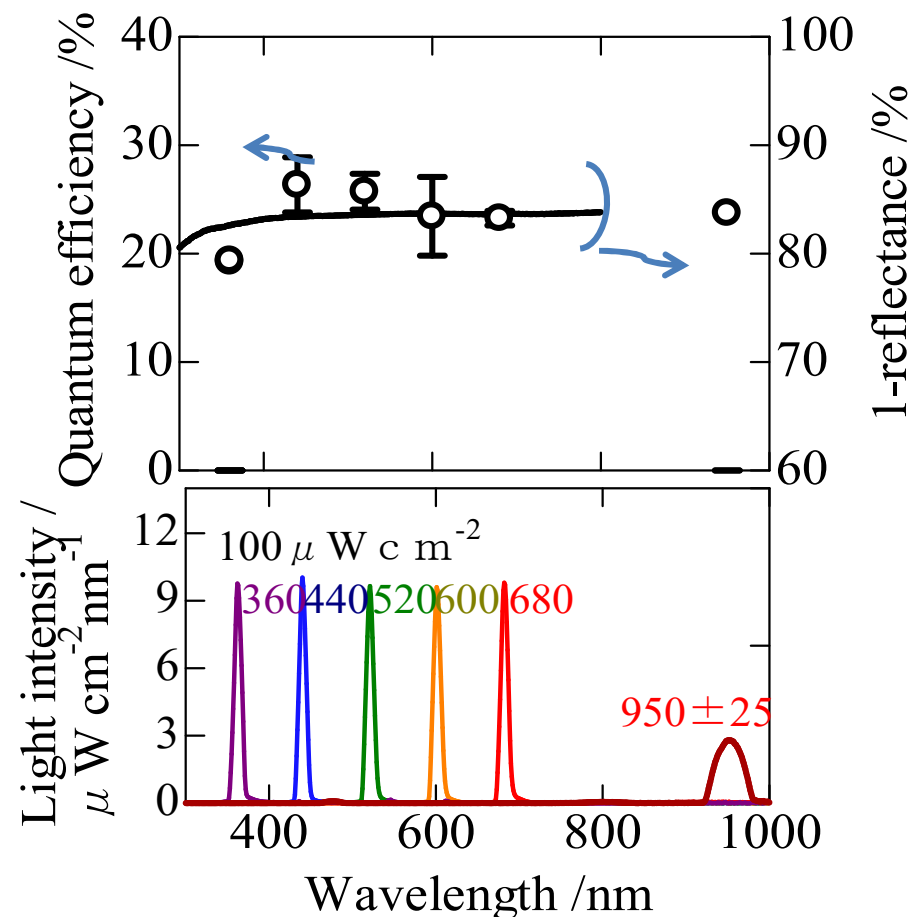
Photocatalytic hydrogen evolution over β -iron silicide under infrared-light irradiation†

Cite this: *Chem. Commun.*, 2015, 51, 2818
Received 13th October 2014, Accepted 6th January 2015
DOI: 10.1039/c4cc08093a

Masaharu Yoshimizu,^a Ryoya Kobayashi,^a Makoto Saegusa,^a Toshihiro Takashima,^b Hiroshi Funakubo,^c Kensuke Akiyama,^d Yoshihisa Matsumoto^d and Hiroshi Irie^{a,b,e}

M. Yoshimizu, *et al.*,
Chem. Comm. **51**, 2818 (2015).

光触媒効果による水分解反応の水素発生光触媒に応用

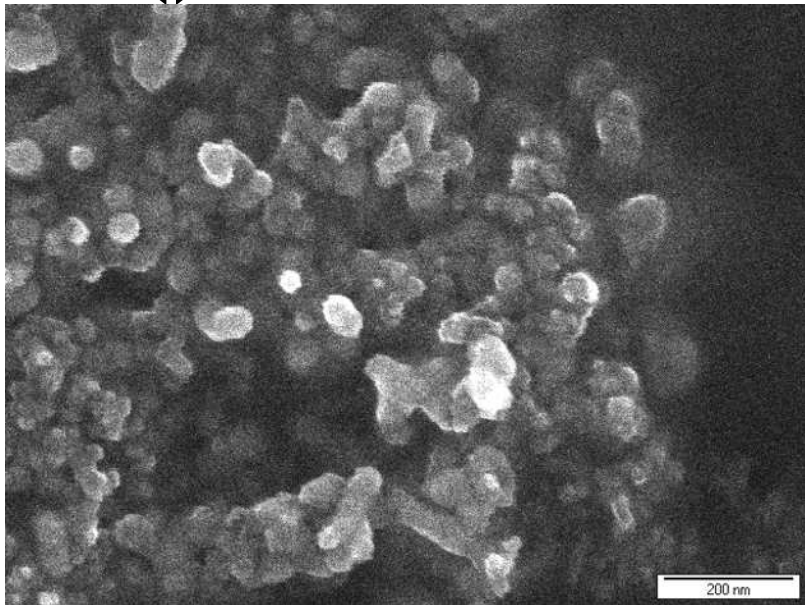


- 試料 : β -FeSi₂粉末 60mg
- 犠牲剤 : Na₂S₂O₆ · 2H₂O pH3, 12ml
- 光量 : 100 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$

微細構造評価

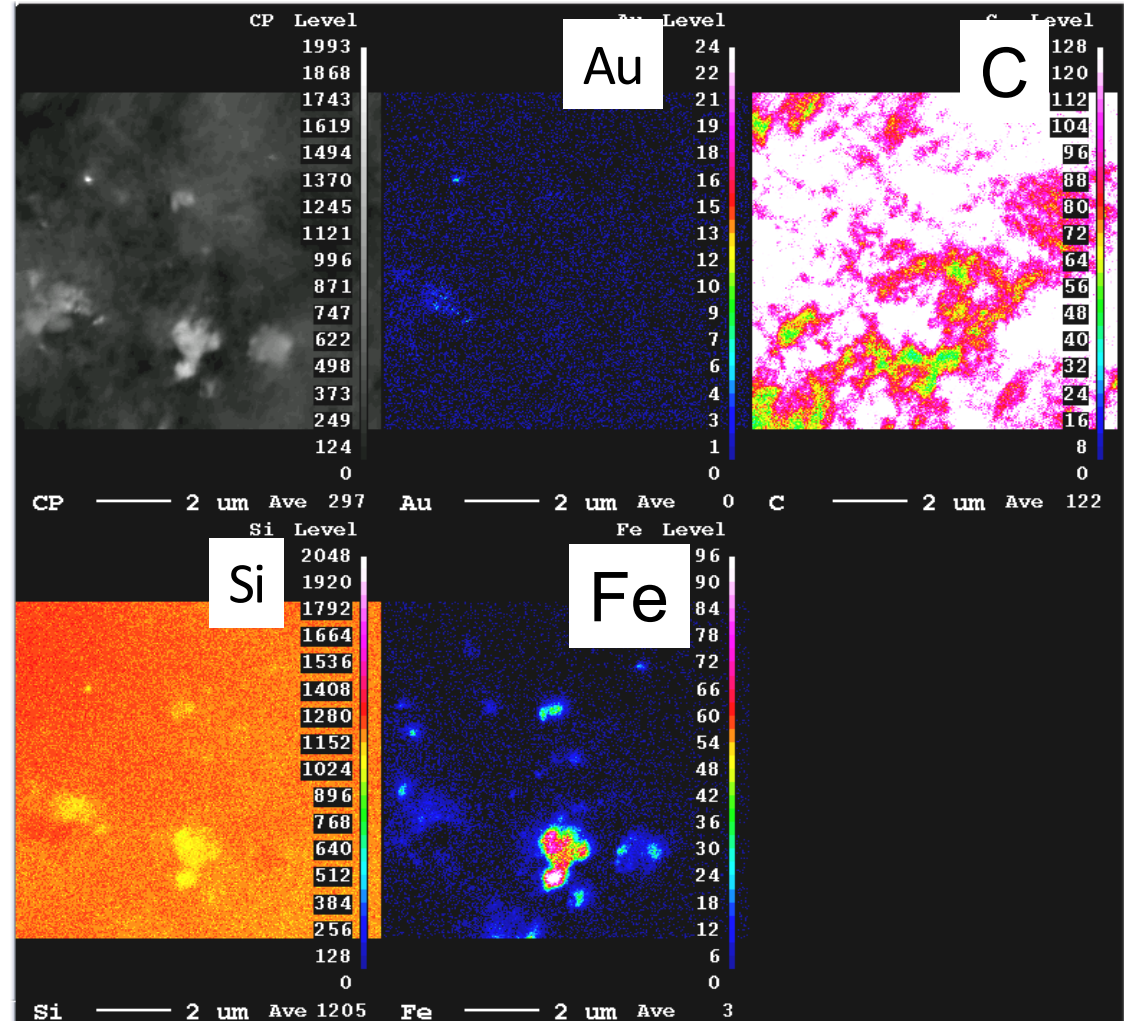
EPMAによるAu, C, Si, Fe のマッピング・イメージ

SiC Grain



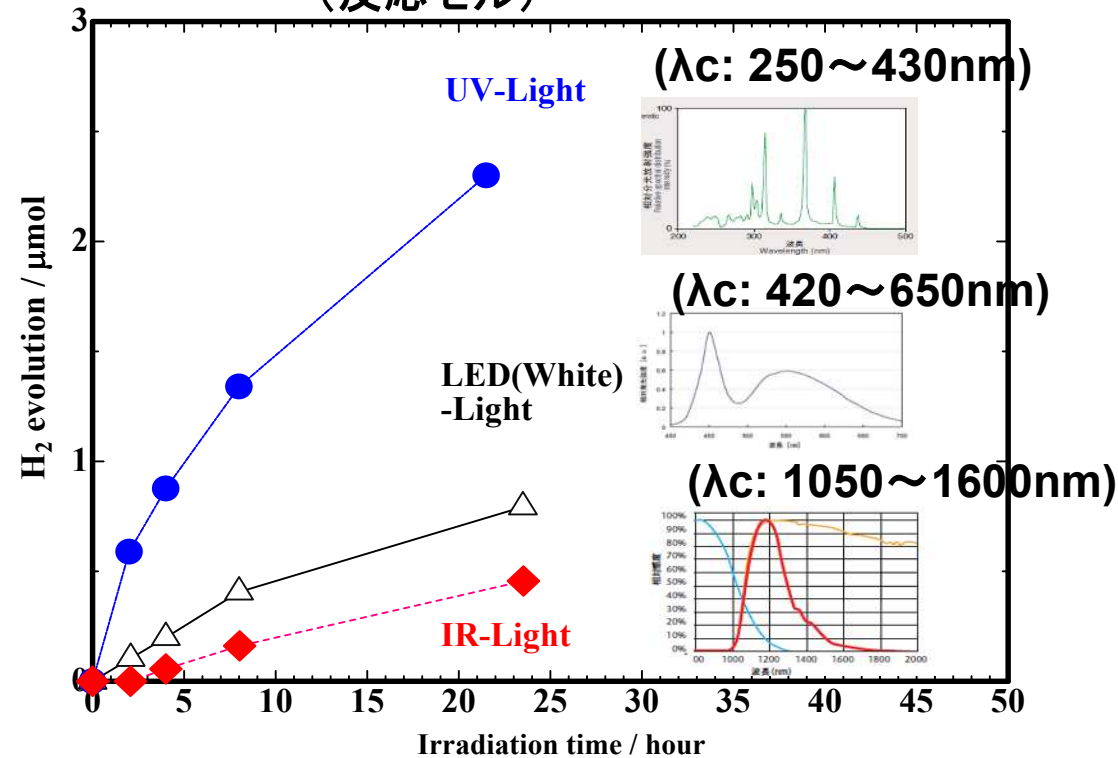
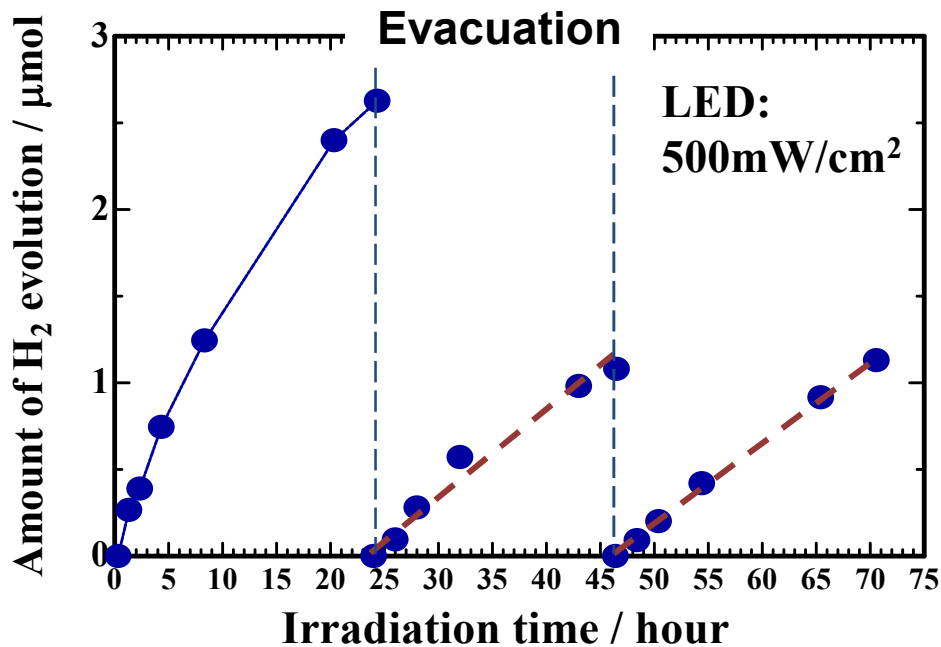
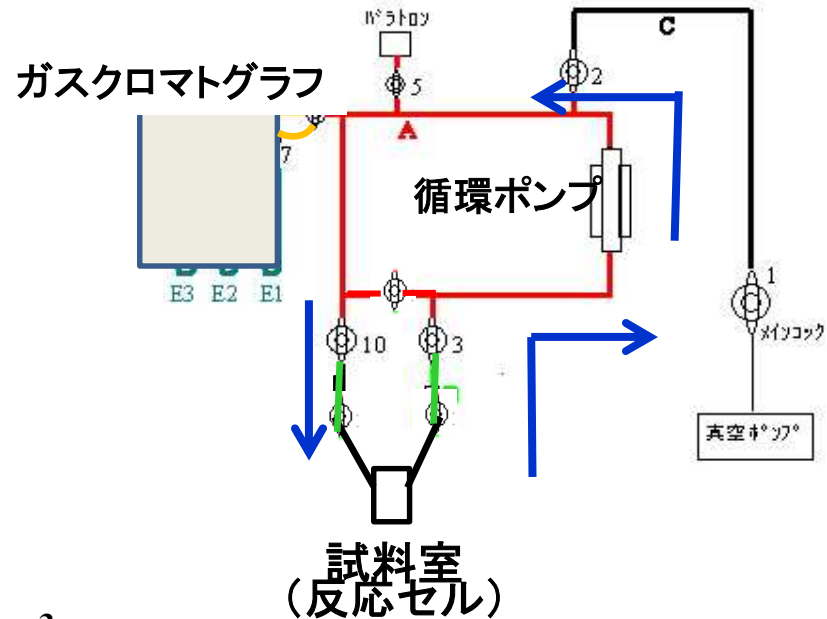
200nm

β -FeSi₂ Grain
: 20~60nm

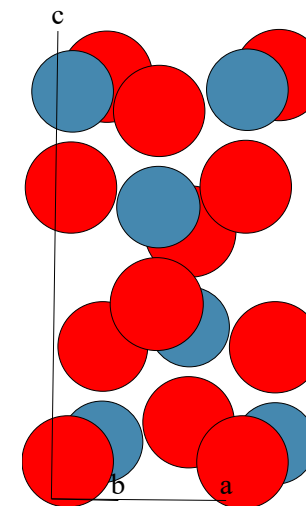
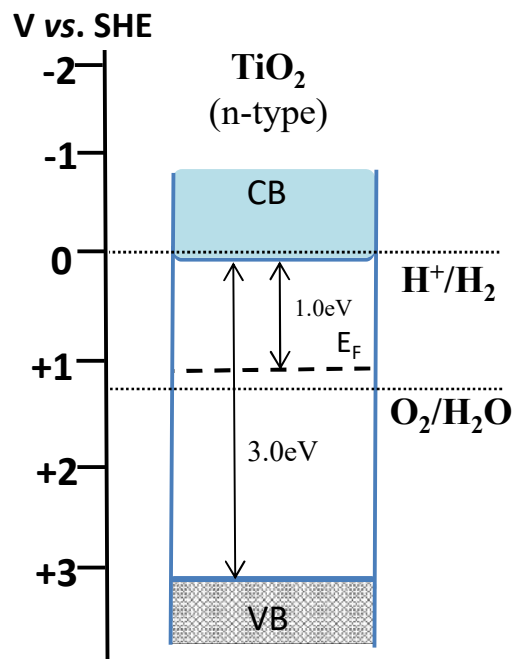
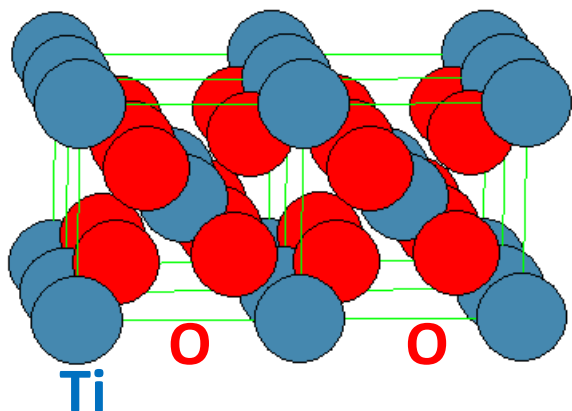


β -FeSi₂ /SiC 複合微粒子 の光照射下での水素発生

β -FeSi₂ /SiC powder : 40mg
H₂O (pH7) : 9.5ml
CH₃OH : 2.5ml (2M)



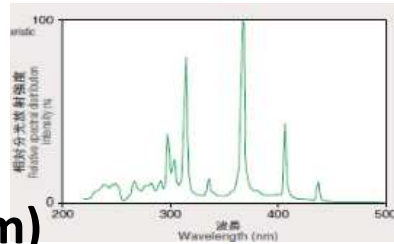
ルチル型・酸化チタン: TiO_2



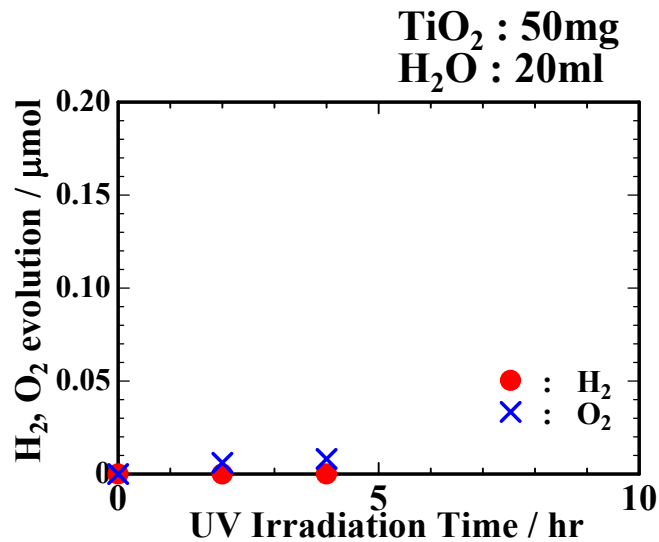
電子を還元反応利用
⇒ 水素生成
(アナターゼ型 TiO_2)

正孔を酸化反応へ利用
⇒ 酸素生成
有機物分解
抗菌(抗ウイルス)、衛生、防汚
(病院、トイレ、空港、ビル)

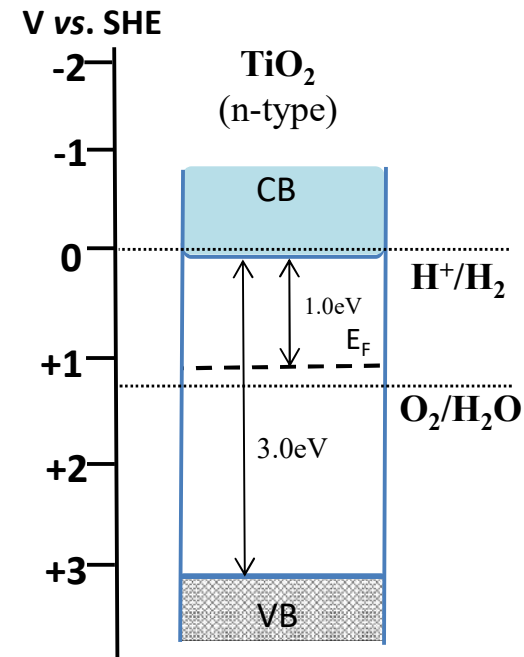
20mW/cm²
UV光
(λc: 250~430nm)



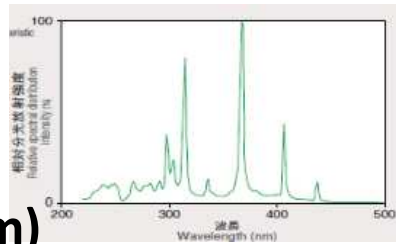
TiO₂(Rutile) 石原産業TTO-55 粉末
の光触媒特性評価



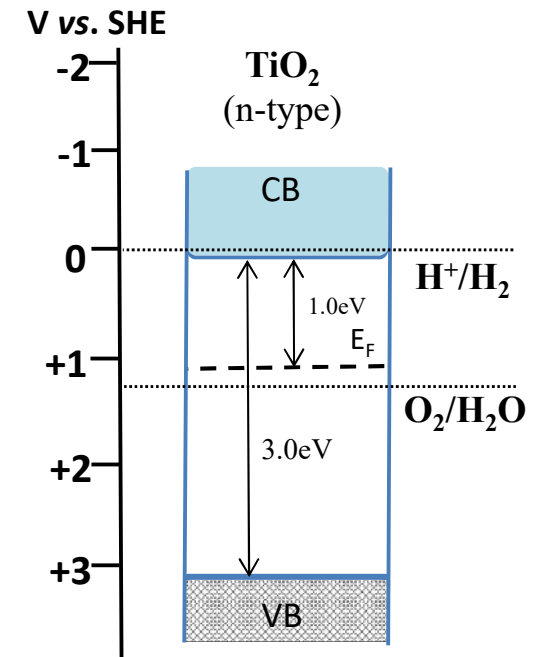
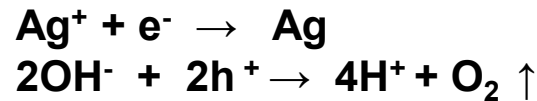
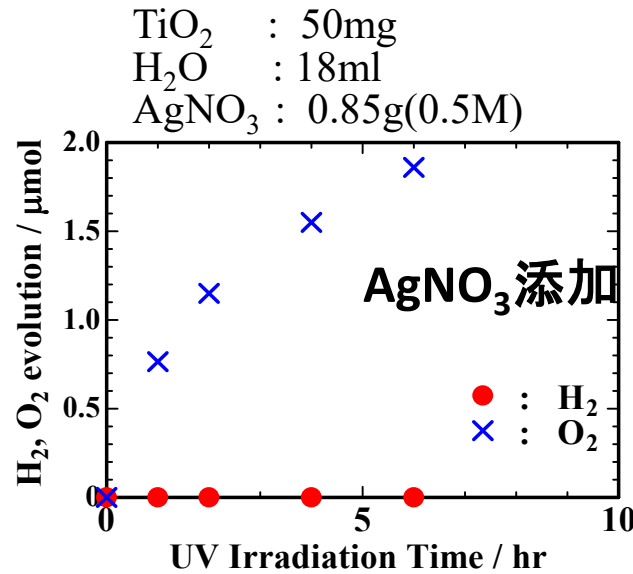
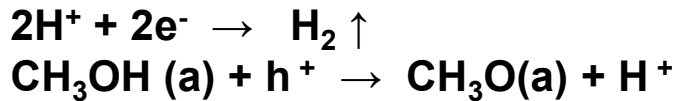
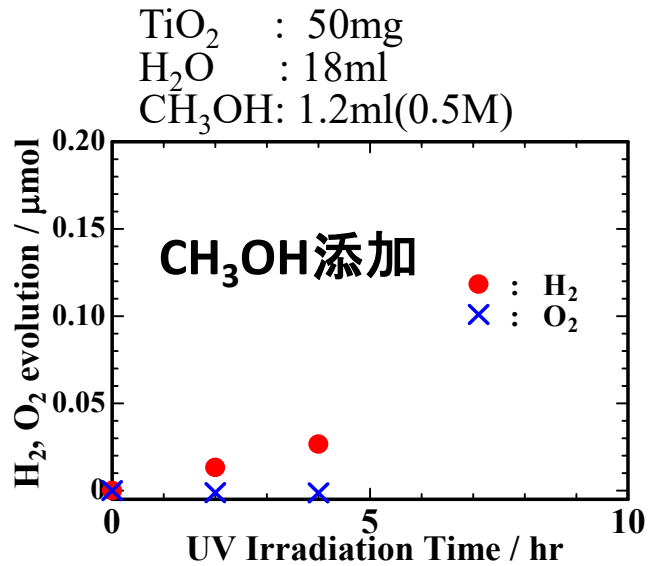
犠牲試薬無し: H₂、O₂確認されず



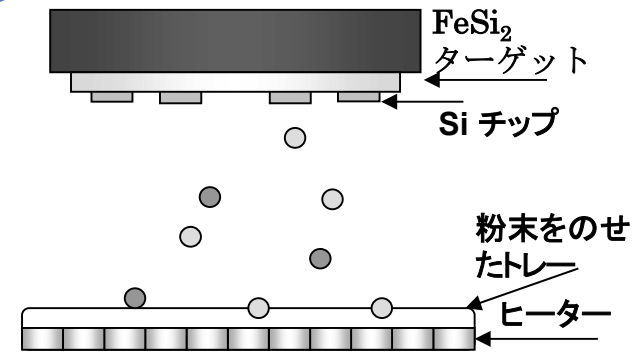
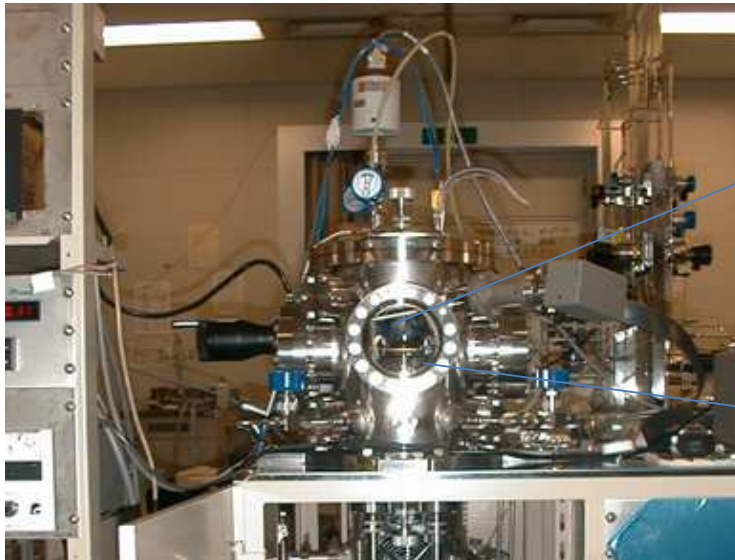
20mW/cm²
UV光
(λc: 250~430nm)



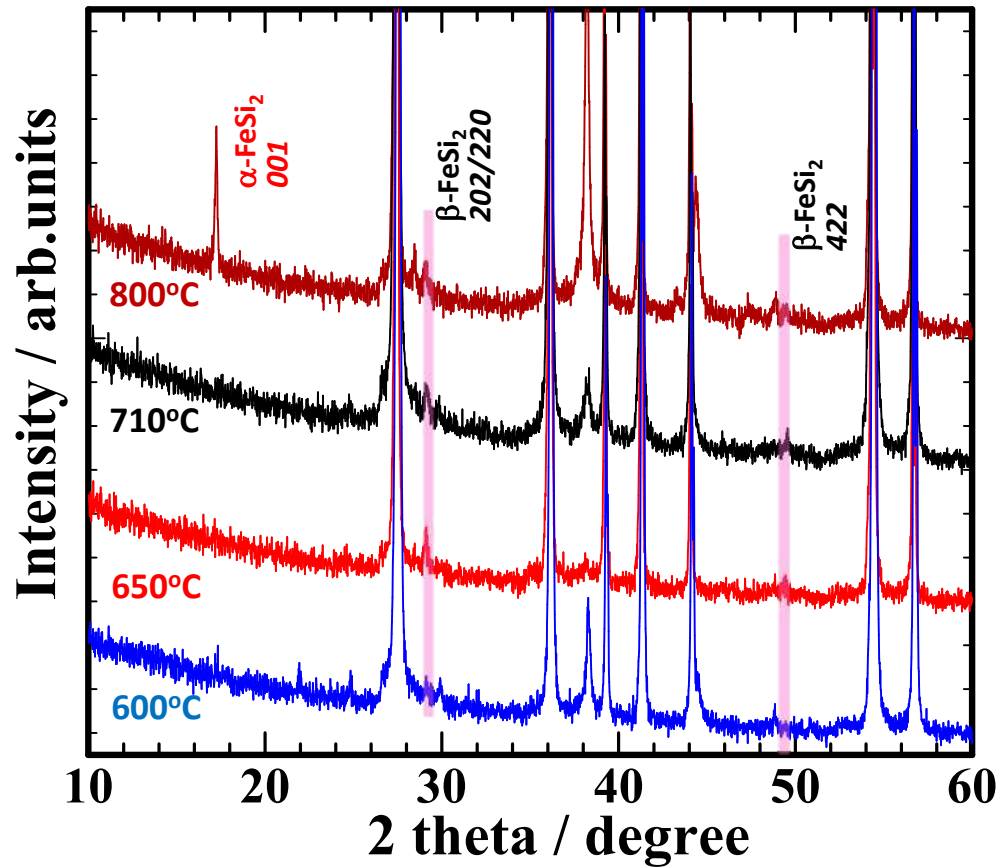
TiO₂(Rutile) 石原産業TTO-55 粉末 の光触媒特性評価



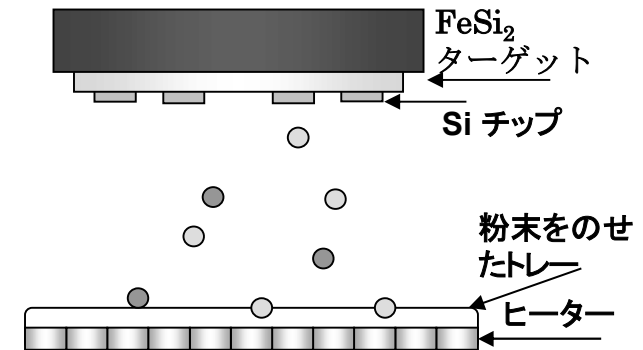
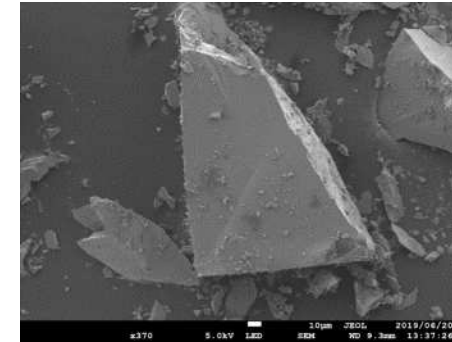
RFマグネトロンスパッタ法



単結晶基板を粉砕したTiO₂粉末

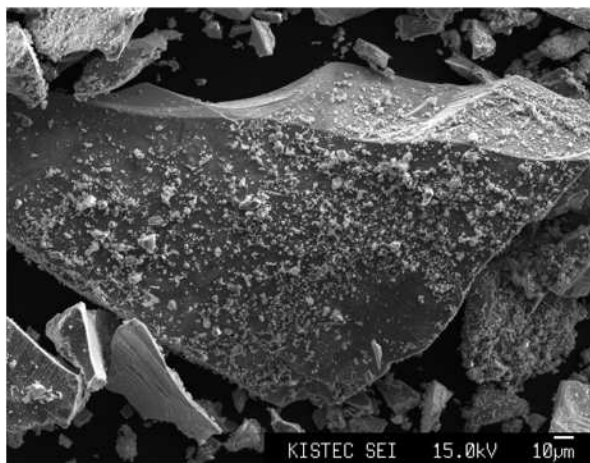


堆積速度
: 2.6
nm/min

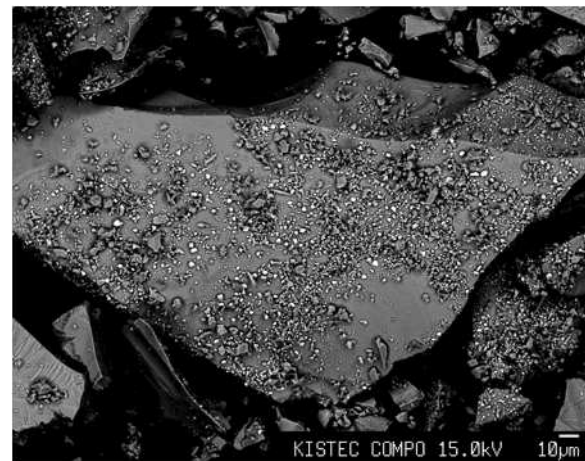


β -FeSi₂相からの回折ピーク強度が増大化
⇒結晶化促進

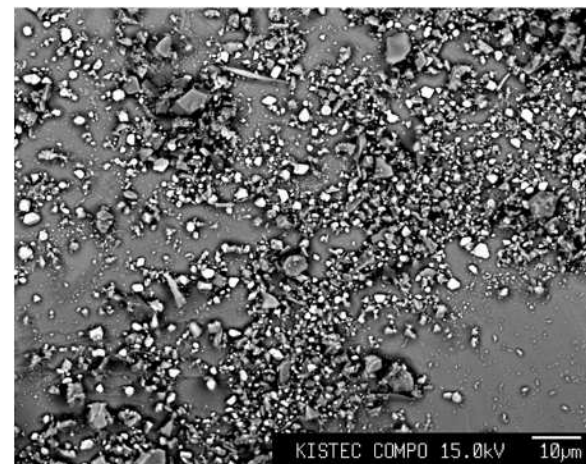
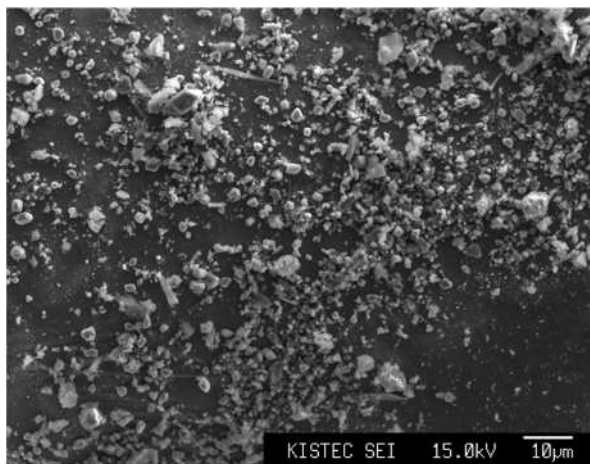
SEM像



反射電子像

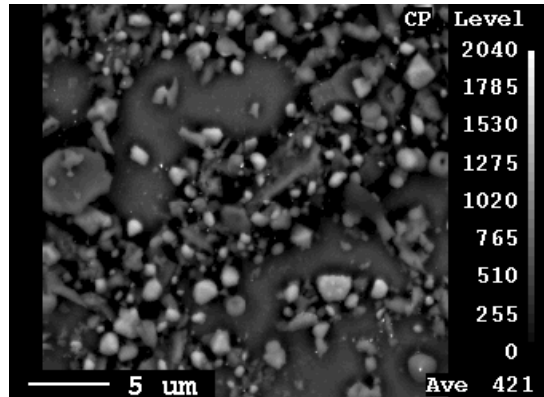


Tg: 710°C

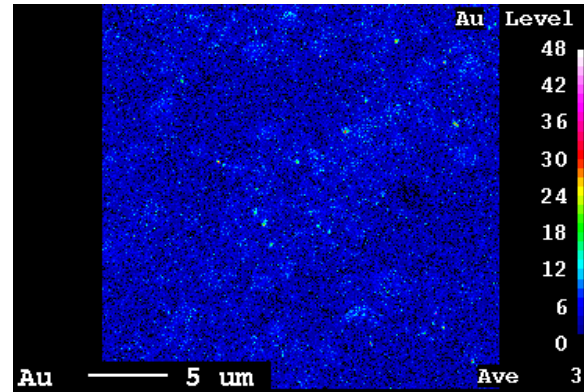


TiO₂粉表面に2~10μmの粒子形成

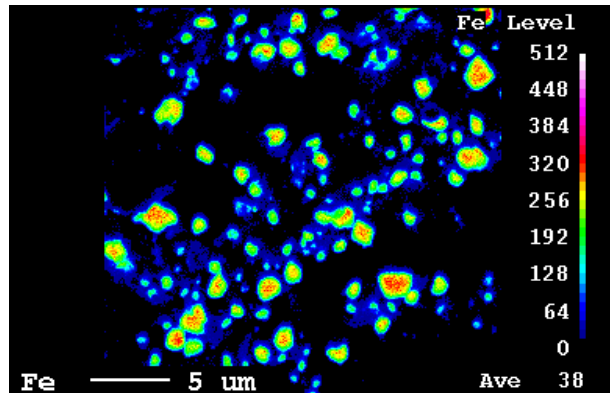
SEM image



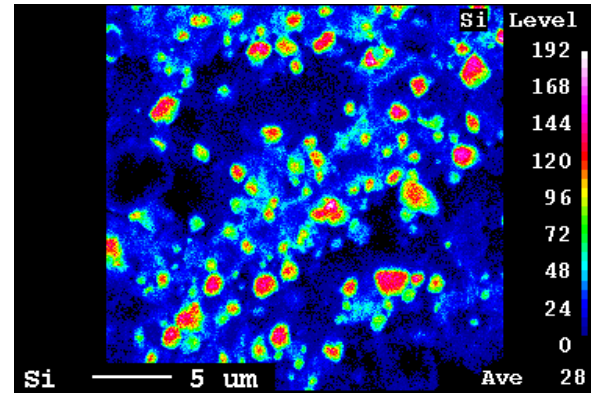
Au



Fe

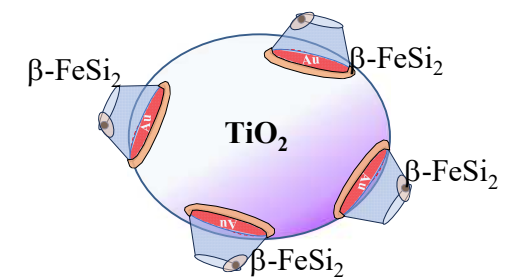


Si

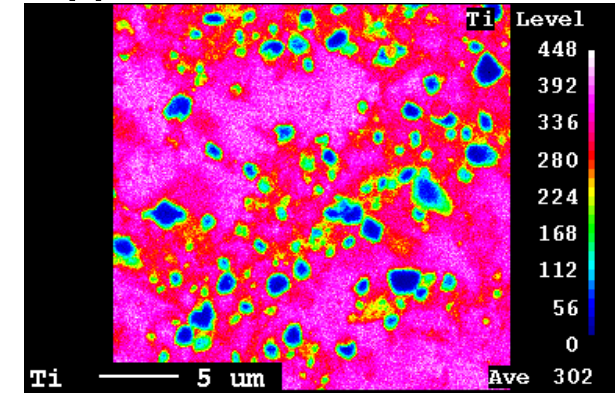


王水エッチング後

β -FeSi₂ / TiO₂ 複合粒子

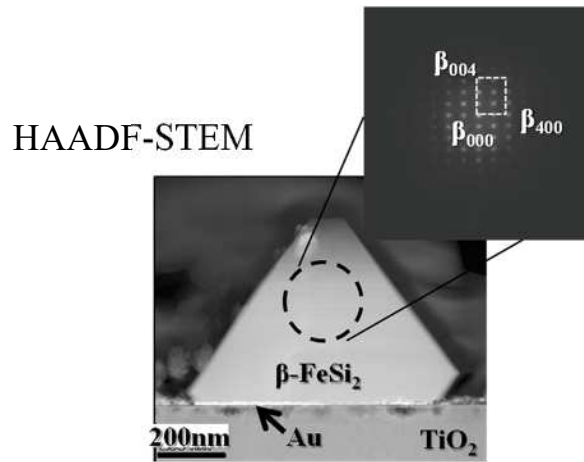


Ti



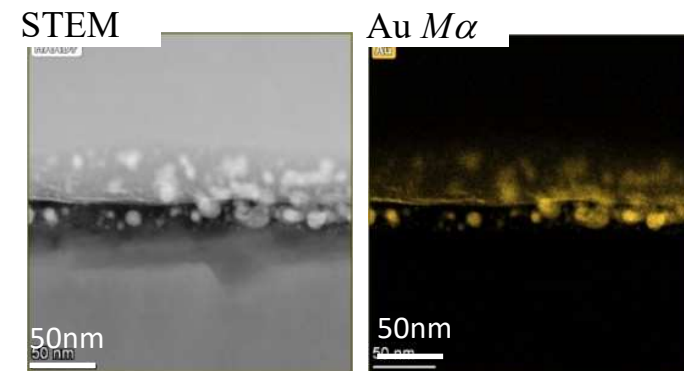
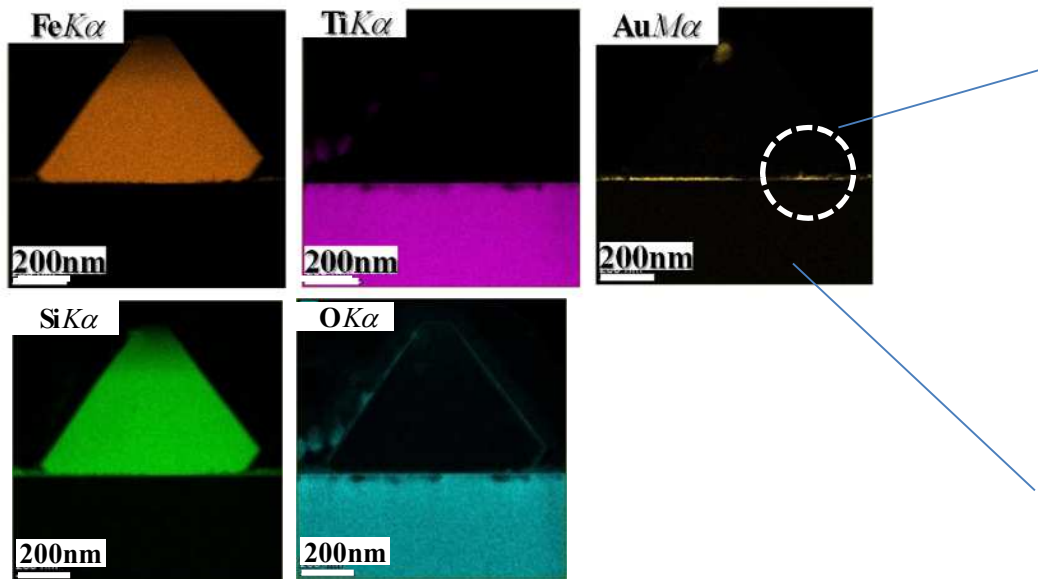
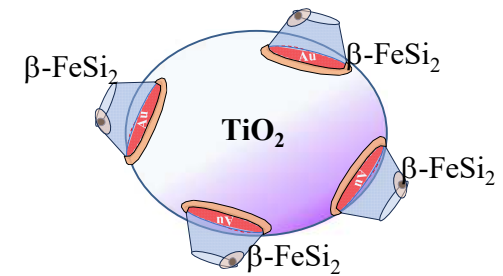
Auは観察されず。
TiO₂表面に0.5 ~ 3μmのβ-FeSi₂粒が形成

複合粒子の接合部微細構造

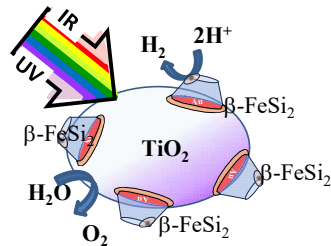


$\beta\text{-FeSi}_2$ 島状結晶は単結晶。

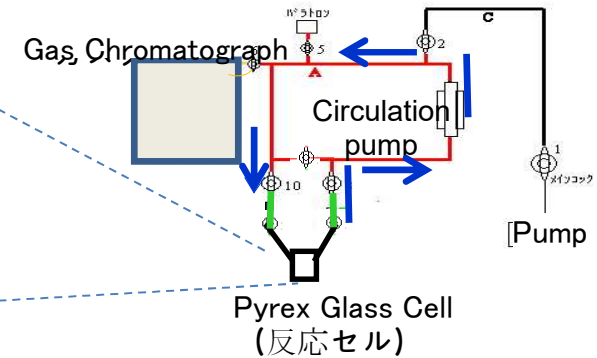
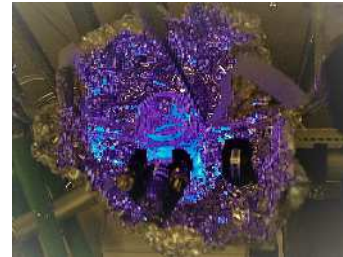
$\beta\text{-FeSi}_2$ と TiO_2 の接合界面に20~30nmのAu層挿入



閉鎖循環型式 光触媒反応評価システム



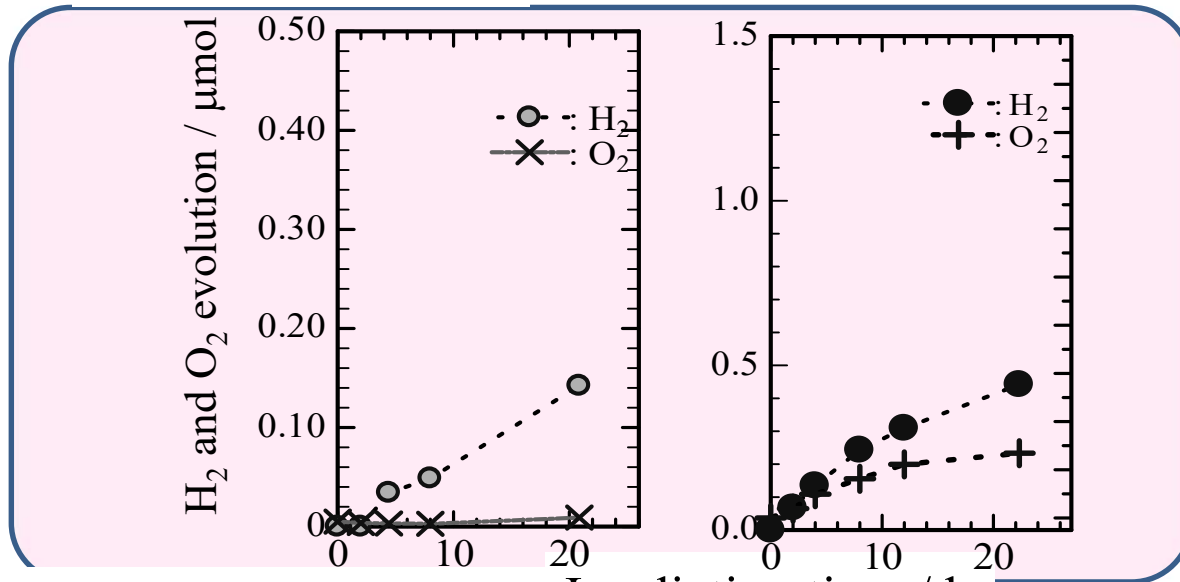
UV光
(λ : 250~430nm)
60mW/cm²



β -FeSi₂/Au/TiO₂: 60mg
H₂O: 20ml

1wt%-Pt/ β -FeSi₂/Au/TiO₂/CoO_x: 60mg
H₂O: 20ml

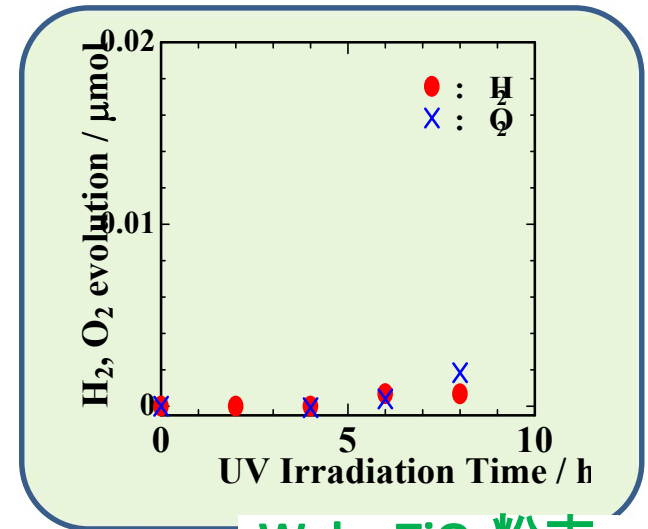
1wt%-Pt Pt/ β -FeSi₂/Au/TiO₂: 60mg
H₂O: 20ml



単結晶基板粉碎TiO₂粉末 Irradiation time / h

H₂生成確認

H₂、O₂生成確認



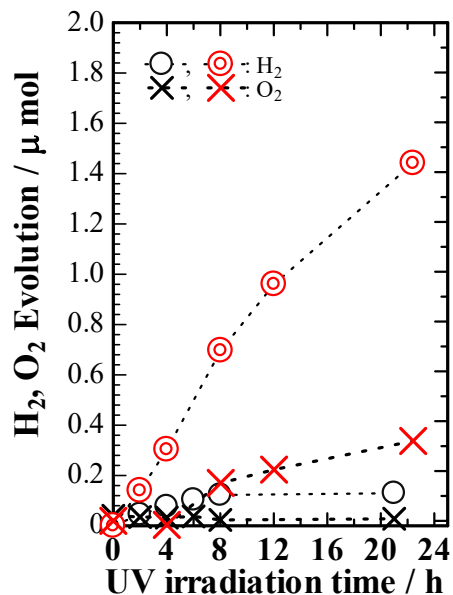
Wako TiO₂粉末

H₂、O₂生成確認されず

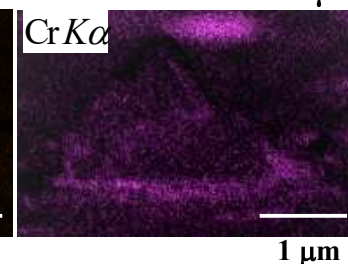
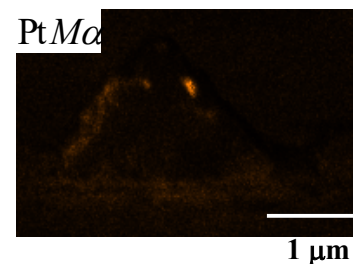
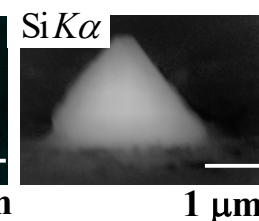
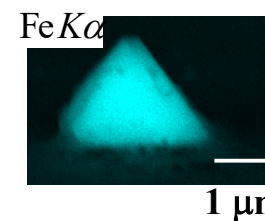
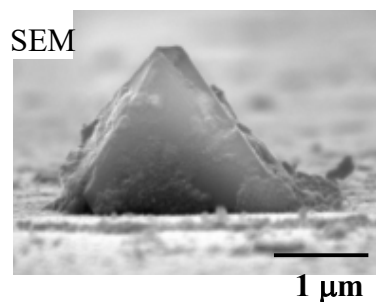
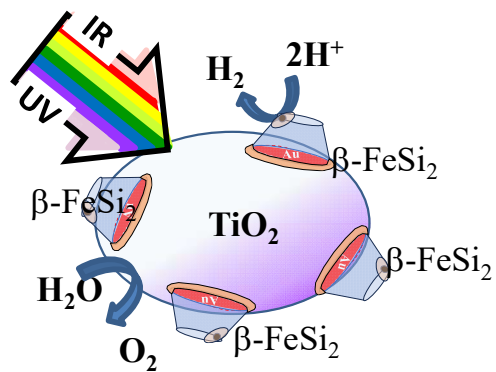
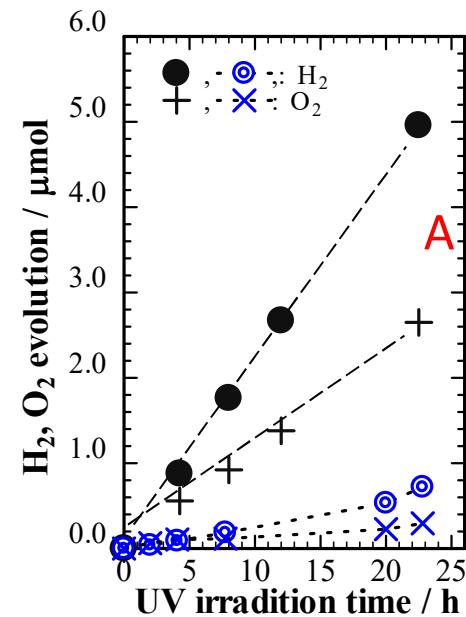
助触媒担持によるH₂生成速度向上

光析出法

Pt 担持



CrOxコート



CH₃OH添加
Xe光全光照射

Pt近傍部のβ-FeSi₂、β-FeSi₂粒近傍のTiO₂にCr析出

新技術の特徴・従来技術との比較

- 光触媒技術の分野で課題となっていた光応答領域の長波長化に対し、鉄シリサイド半導体が近赤外域の波長まで応答することを見出した。
- ルチル型酸化チタンとの複合化によって光触媒効果による水分解反応で H_2 と O_2 発生を実現した。

実用化に向けた課題

- 現在、鉄シリサイド半導体について光触媒効果による還元反応で水分解による水素発生が可能のところまで開発済み。
- しかし、光触媒効果による酸化反応を担う酸化物や窒化物材料によって波長応答性が律速している。
- 今後、可視光領域で光応答する酸化物や窒化物材料との複合化を探索してゆく。。
- 新たな応用として、複合構造での二酸化炭素の還元反応への適用を検討する。

企業への期待

- 複合構造を有する光触媒粉末を作製するにあたり、スパッタ法等の気相成長技術をもつ企業との量産技術に関する共同研究を希望。
- 結晶成長技術を開発中の企業、再生可能エネルギー分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 光触媒複合材料
- 出願番号 : 特許第5906513
- 出願人 : 神奈川県
- 発明者 : 秋山賢輔、祖父江和治、高橋亮

産学公連携の経歴

- 2011年-現在 山梨大学クリーンエネルギー研究センターとの共同研究により、以下の論文報告、及び日本化学会、応用物理学会での発表。
 - K. Akiyama, Y. Motoizumi, H. Funakubo, H. Irie and Y. Matsumoto, “MOCVD growth of β -FeSi₂ /Si Composite Powder via Vapor-Liquid-Solid Method and its Photocatalytic Properties”, Jpn. J. Appl. Phys., **55** (2016) 06HC02.
 - M. Yoshimizu, R. Kobayashi, M. Saegusa, T. Takashima, H. Funakubo, K. Akiyama, Y. Matsumoto and H. Irie, “Photocatalytic Hydrogen Evolution over β -Iron Silicide under Infrared-Light”, Chem. Com., **51** (2015) 2818.
 - K. Akiyama, Y. Motoizumi, T. Okuda, H. Funakubo, H. Irie and Y. Matsumoto, “Synthesis and Photocatalytic Properties of Iron Disilicide/SiC Composite Powder”, Mate. Res. Soc. Adv., **2** (2017) 471.
 - K. Akiyama, S. Nojima, Y. Ito, M. Ushiyama, T. Okuda and H. Irie, “Via Vapor-Liquid-Solid Method Synthesizing of a Gold-inserted Iron Disilicide and Rutile Titanium Dioxide Heterojunction Photocatalyst and its Water-splitting Reaction”, ACS Omega, **43**, (2022) 38744.

お問い合わせ先

神奈川県立産業技術総合研究所 (KISTEC)
研究開発部 研究推進課

e-mail sm-ipctr@kistec.jp

※技術に関するお問い合わせに関しては、
KISTECホームページのメール技術相談
フォームをご利用ください。

