研究

半導体粉末の性質と光触媒反応の活性*

藤井 政 俊**, 神戸 士 郎**
川 合 知 二**, 河 合 七 雄**

Masatoshi Fujii, Shiro Kambe, Tomoji Kawai and Shichio Kawai: The Electronic Property and the Photocatalytic Activity of Semiconductor Particles.

The electronic property and the photocatalytic activity of a semiconductor particle were determined by the electrochemical measurement and the hydrogen production experiment, respectively. The energy level of electrons at the bottom of the conduction band of the particle under irradiation was revealed to be different from that of a bulky electrode. This value involves the information on the relative position of the valence band of the semiconductor to the donor level of a reducing agent. The activity of hydrogen production from water-ethanol mixture with various platinized photocatalysts could not be explained by the property of the corresponding bulky electrode, but could be correlated with the obtained energy levels of the electrons under irradiation.

New photocatalysts, $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ solid solution particles, were prepared to obtain the desired energy level of the valence band, and their photocatalytic activities were examined by the hydrogen production experiment. The electronic properties of the solid solution particles were determined by the measurements of the luminescence and the photoconductivity. These experiments demonstrated that there are two determining factors for the activity of photocatalytic hydrogen production.

When the top of the valence band of the particle locates around the donor level of the reducing agent, the main determining factor is the relative position between the donor level of a reducing agent and the energy level of the valence band of a semiconductor particle. On the other hand, when the donor level is much more negative than the top of the valence band, the transport property of the carriers in the particle mainly controls the reaction. With the choice of the proper composition of sulfur to selenium, the $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ photocatalyst can have the selectivity for the oxidation of organic compounds.

(Received February 6, 1984)

I 緒 言

TiO_2 , CdS などの半導体微粒子をそのバンドギャップ以上のエネルギーの光で励起すると、伝導帯に電子が、価電子帯に正孔が生じる。このエネルギーに富んだ電子・正孔を利用すると、水の分解、水素生成^{1,2)}のように暗時では起こせない酸化還元反応が可能になる。

Fig. 1 には、 TiO_2 粒子の酸性水溶液中でのエネルギー位置と、光吸収で生じた電子・正孔が粒子内を拡散し、表面で反応を起こすスキームが示されている。

適当な電子構造と表面反応性を持つこのような粒子を用いて、水の完全分解だけでなく、水と種々の有機物からの水素発生が可能であることが分かってきた^{3,4)}。さらに、この光触媒作用は、新しい有機合成から、光誘起発酵、ケミカルヒートポンプ、排水処理、画像形成、光着色などのインフォメーションストレージ、半導体プロセスの薄膜形成に至るまで、幅広い応用が考えられている。

Fig. 1 The scheme of photocatalytic processes: (1) An irradiation leads to the formation of electron and hole, (2) followed by a separation, (3) migration of charge carriers to the surface, (4) and reaction with a molecule in solution.

* 昭和58年度11月本協会秋季大会にて発表，昭和59年2月6日受理

** 大阪大学産業科学研究所，〒567 茨木市美穂ヶ丘

本研究では、まず、この半導体粒子を微粒子化すると、その光触媒反応性が顕著な増大を示す⁵⁾ことに着目し、微粒子の特徴が反応性をどう支配するかを、電気化学的方法と水素発生の実験により調べた。その結果、光照射下での微粒子の伝導帯における電子のエネルギーが光触媒活性と密接な関係を持っていることが明らかになった。この知見をもとに、 TiO_2 、 CdS などの単一の化合物を光触媒として用いるのではなく、新たな性質を持った粒子を積極的に設計していくことを試みた。その第一歩として、価電子帯の上限を組成比によって自在に制御できる $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$ 固溶体⁶⁾の光触媒反応性を系統的に調べ、この反応の支配要因を明らかにした。最後に、これらに基づいて活性と選択性が高い光触媒を設計できることを示唆する。

II 実 験

半導体微粒子の試料は市販のものを用いた。 TiO_2 はフルウチ、 MoS_2 関東化学、 Fe_2O_3 三津和化学、 In_2O_3 と光純薬の特級で、粒径はそれぞれ $0.2\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ である。 $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$ 固溶体は、所定量の CdCO_3 、 S, Se を 550°C で二時間加熱して合成した⁷⁾。

この半導体微粒子に10~13 wt%の白金黒をメノウ乳鉢で混練、担持したものを光触媒とした⁸⁾。この光触媒(300 mg)を有機物・水の混合溶液(40 ml)中に入れ脱気後、500 W Xeランプで光照射したときの水素発生率を光触媒活性とした。

光照射時の溶液中における半導体微粒子の電子のエネルギーの決定には、光触媒活性の測定と同じ溶液を用い、Fig. 2aに示したBardら⁹⁾と類似のスラリー電極法(三電極法)により半導体微粒子中の光励起された電子のエネルギーを測定した。まず、エタノール・水の混合溶液を入れたセルに半導体微粒子を沈め、これに金板製の電極を接触させる。金電極・参照電極(Ag/AgCl)間に電位を印加し、半導体微粒子に光を照射したときの、金電極と対極(Au)の間に流れる光誘起電流を測定する。金電極電位が微粒子の伝導帯の底より低い場合、光照射によって生成した正孔はエタノールの酸化に使われ、電子は金電極に移動し光誘起アノード電流が認められる(Fig. 2b)。一方、金電極電位が半導体微粒子の伝導帯の底より高い場合、電子は金電極に移動することができず、光誘起電流は観測されない(Fig. 2c)。従って、光誘起電流が観測されなくなった金電極電位を半導体微粒子中の光励起された伝導帯中の電子のエネルギーと決定できる。

暗時の半導体微粒子の伝導帯位置の測定法は金電極と参照電極の二本の電極だけを用いる他は、三電極法とはほぼ同じである(二電極法)。半導体微粒子に接触させた金電極電位は、半導体微粒子のフェルミレベル(E_f)と一致している。従って、金電極と参照電極間の電位差を

Fig. 2 The scheme of the three electrode method. (a) The arrangement of the three electrode method. (b) When the level of the Au electrode is more positive than the electron energy at the conduction band, the photoinduced anodic current is observed. (c) When the level of the Au electrode is more negative than the electron energy at the conduction band, the photoinduced current is not observed.

測定すると、半導体微粒子の E_f を決定できる。この方法で暗時の E_f と光照射時の E_f を測定し、これらの差を光励起状態の電子のエネルギーから引けば、暗時の半導体微粒子の伝導帯の底が決定できる。

固溶体のバンドギャップは、光子響スペクトル¹⁰⁾(edt Research, OAS 400)により、不純物単位は1 kw 水銀ランプ光励起、77 Kにおける発光で測定した。光電導度は500 W Xeランプ光を分光した光を照射し、電極間距離7 mm、印加電圧30 Vの条件下で測定した。

III 結果と考察

(I) 微粒子効果

1) 水素発生活性

Fig. 3aは、種々の半導体電極のエネルギーバンド図^{11~15)}を固一液界面における伝導帯の底、すなわちフラットバンドポテンシャル($E_{f.b.}$)の高い順に並べたものである。Fig. 3bは、今回測定した半導体微粒子のエタノール・水混合溶液からの水素発生率を示したものである。 MoS_2 、 Fe_2O_3 、 In_2O_3 を除く他の物質では、半導体電極のエネルギー図と半導体微粒子の水素発生率に次の関係があることがわかる。 TiO_2 、 CdS など水素発生率が高い物質は、価電子帯の上限が深くかつ $E_{f.b.}$ が水素発生レベルと等しいかより高い。 GaAs 、 CdSe など $E_{f.b.}$ が水素

Fig. 3 (a) The energy diagram of various kinds of semiconductors referred from bulky electrodes: SiC, GaAs, CdS, CdSe,⁽¹¹⁾ TiO₂,⁽¹²⁾ MoS₂,⁽¹³⁾ Fe₂O₃,⁽¹⁴⁾ In₂O₃, WO₃, and CdO.⁽¹⁵⁾ (b) The hydrogen production rates of the fine particulate semiconductors from water-ethanol mixture.

発生レベルに達していても価電子帯の上限がほぼ 1.2 Vvs. NHE より高いものは水素発生率が小さい。又、CdO のように、E_{f.b.} が水素発生レベルよりかなり深いものは、水素発生率が小さい。これらは、以下のように説明できる。

半導体の E_{f.b.} が水素発生レベル以上で、価電子帯の上限が十分低い場合、光照射により生成した正孔・電子のうち、正孔はエタノールの酸化に、一方電子は水素発生に用いられる。半導体の E_{f.b.} が水素発生レベルに達していても価電子帯の上限があまり深くない場合、正孔はエタノールの酸化に使われるより電子と再結合する割合が大きく、その結果水素発生率も少ない。又 E_{f.b.} が水素発生レベルに達していない半導体では、電子がプロトンに移らず水素発生をしない。

ところが、MoS₂, Fe₂O₃, In₂O₃ は E_{f.b.} が水素発生レベルに達していないにもかかわらず水素発生が認められ、さらに E_{f.b.} が水素発生レベルより低くなるにしたがって、逆に水素発生率が高まっている。このことは、半導体電極のエネルギー図からは説明できず、半導体微粒子特有の性質と考えられる。そこで、次に、半導体微粒子

Fig. 4 The photoinduced current from In₂O₃ fine particle versus bias voltage after the compensation of the photoresponse of the Au electrode. The bottom of the arrow indicates the current in the dark, and the top of the arrow indicates the current under irradiation.

中の光励起された電子のエネルギーを測定した。

2) 微粒子中の電子のエネルギーと反応活性

Fig. 4 は、In₂O₃ において金電極の電位を変化させたときの光誘起電流の測定結果である。矢印の基点は暗時における電流値を示し、矢印の先端は光照射下における電流値を示している。光誘起電流は、金電極電位を高くするに従って減少し、-0.3 Vvs. Ag/AgCl のときになくなる。従って In₂O₃ の光励起電子のエネルギーは -0.3 Vvs. Ag/AgCl (-0.08 Vvs. NHE) と決定できる。半導体電極で測定した In₂O₃ の E_{f.b.} は +0.3 Vvs. NHE であるので、光励起電子のエネルギーは、半導体電極の E_{f.b.} に比べ、かなり高いことがわかる。

Fig. 5 は、今回測定した TiO₂, MoS₂, Fe₂O₃, In₂O₃ のエネルギーバンド図をまとめたものである。点線で示してあるのは半導体電極によって測定された値である。破線で示してあるのは、今回二電極法と三電極法により求めた微粒子の暗時におけるエネルギー図、実線で示してあるのは三電極法により求めた微粒子の光照射時にお

Fig. 5 The energy diagram of TiO₂, MoS₂, Fe₂O₃, and In₂O₃. The dotted lines show the data of bulky electrodes, the broken lines show the data of the fine particles in the dark, and the solid lines show the data of the fine particles under irradiation.

るエネルギー図である。伝導帯の底に相当する位置は、微粒子と電極とはまったく異なる値をとることが分かる。さらに、微粒子において、この位置は光照射により負の方へ移動し、移動量は各半導体により異なっている。これは、以下の様に、半導体中のキャリアの働きによって説明できる。

光照射によって半導体微粒子中に生じた正孔はエタノールの酸化に用いられ、一方の電子は微粒子中に蓄積される。蓄積された電子は微粒子を負に帯電させ粒子のエネルギー帯を全体として高い方へ移動させる。ところが、価電子帯の上限は各半導体で異なるため、正孔による酸化力も違った値を示す。MoS₂ のように価電子帯の上限が高い半導体では、正孔はエタノールの酸化に有効に使われず、電子と再結合を起こす。そのため電子の蓄積量は少なく、粒子のエネルギー帯の移動もほとんどない。つまり、移動量は各半導体の価電子帯の上限と有機物の酸化電位との位置関係に依存していることを示している。

そこで、今回測定した光励起電子のエネルギーの順に各微粒子の水素発生率を新たに整理し直したものが Fig. 6 である。Fig. 3 において半導体電極の $E_{f.b.}$ では水素発生活性の説明のつかなかった一群の半導体 (MoS₂, Fe₂O₃, In₂O₃) が、光照射下における今回の測定値を用いると整理できることがわかる。つまり、電子のエネルギー

Fig. 6 (a) The energy diagram of TiO₂, In₂O₃, Fe₂O₃, and MoS₂ obtained for fine particles under irradiation. (b) The hydrogen production rate of the corresponding fine particles from water-ethanol mixture.

ギー値が高いものほど水素発生率が上がっている。電子のエネルギー値が高い半導体では水素発生レベルを超えるエネルギーを持つ電子の数が粒子中で多くなり、プロトンへ移る電子数が多いため水素発生率が上がる。

また、In₂O₃, Fe₂O₃, MoS₂ は、一見水素発生レベルに達していないにもかかわらず、水素発生を起こしている。今回の測定法では、全粒子の電子のエネルギーの平均値が求まる。従って、光照射下の各粒子の伝導帯の底は測定値を中心に分布し、測定値が水素発生レベルに近いものほど水素発生レベルを超える粒子数が多く、水素発生率も高くなっている。この様に、光照射すると半導体の価電子帯の上限と溶液中の有機物の酸化電位との関係から粒子が負に帯電することがあることを考慮すると、半導体微粒子の水素発生活性はきれいに説明できることが分かる。

(II) 新しい型の光触媒: Cd (S, Se) 微粒子

今までの研究の多くは TiO₂, CdS など単一の化合物に白金などの貴金属を担持し光触媒として用いることが多く¹⁰⁾、その反応性の積極的なコントロールはできなかったといつてよい。ところが、CdS と CdSe の固溶体は、S と Se の比を変えることにより、価電子帯の上限を連続的に変化させることができる。そこで、この新しい型の光触媒の活性を調べ、有機物と水からの水素発生において何が反応の支配要因となっているかを明らかにする。

1) 固溶系光触媒のエネルギー構造

Cd(S, Se) 粒子のバンドギャップは Se の濃度比が増すに従って連続的に減少する。実験に用いる試料のバンドギャップエネルギーを決めるために光音響スペクトルを測定し、その結果を Fig. 7 に示した。Cd(S_{1-x}, Se_x) の伝導帯は主にカドミウムの 5s 軌道によって構成さ

Fig. 7 The photoacoustic spectra of the Cd(S_{1-x}, Se_x) photocatalyst particles. As the ratio of selenium to sulfur becomes larger, the band gap of the solid solutions becomes narrower.

Fig. 8 Energy scheme of the Cd(S,Se) photocatalyst particle. The donor level of ethanol and formic acid is shown at the right hand side. Hydrogen production stops when the top of the valence band of Cd(S,Se) photocatalyst particles becomes higher than the donor level of the organic compounds.

れ¹⁷⁾, 陰イオンの組成比を $x=0$ から $x=1$ まで変化させても伝導帯の底は -0.8 Vvs. NHE にほとんど固定されていると考えてよい。一方, 固溶体の価電子帯は S の 3s3p 軌道と Se の 4s4p 軌道によって構成されているため, Se の増加とともに結合エネルギーの小さい 4s4p 軌道の価電子帯に対する寄与が大きくなる。この結果, Fig. 8 の左に示したように, 価電子帯の上限が徐々に高くなる。

2) 水素発生活性

Fig. 9 に, 白金担持した Cd(S,Se) 固溶系による水-エタノール系と水-ギ酸系での水素発生活性の变化を価電子帯の上限の変化に対して示す。エタノール系とギ酸系では全く異なった挙動を示すことが分かる。すなわち, エタノール系では, 価電子帯の上限が高くなるに従って水素発生率は単調に減少し, その位置が 1.4 Vvs. NHE より高いと水素発生率が認められなくなる。一方, ギ酸系では, すべての組成領域で水素が発生し, その発生速度は各々エタノール系の約15倍以上にもなり, このとき, CdS の量子効率¹⁸⁾は 470 nm 単色光で約20%である。さらに, 価電子帯の上限が一番高い CdSe において水素発生率が急増加している。

以上の結果は, Fig. 8 のエネルギー図にもとづいて次のように説明できる。エタノール系では, 半導体表面に吸着したエタノールの酸化反応に寄与する電子のエネルギーが 1.4 Vvs. NHE 付近にあると仮定すると, 価電子帯の上限が高くなるに従って, 水素発生率が単調減少し,

Fig. 9 The rate of hydrogen production with platinized Cd(S,Se) particle from aqueous ethanol and aqueous formic acid versus the top of the valence band. The dependence of the hydrogen production rate on the valence band position is quite different for aqueous ethanol and formic acid.

1.4 Vvs. NHE で水素発生が認められなくなることが説明される。しかし, Pt 電極を用いて測定したエタノールの酸化電位は 2.9 Vvs. NHE ($1/2$ ピーク)^{18),19)}であり, 今回見積もられた値はこれより 1 V 程度高くなっている。これは Cd(S,Se) 表面にエタノール分子が吸着したことによるエタノールの電子のエネルギーの増加に起因すると考えられる。一般に, 吸着分子のイオン化ポテンシャルが固体のフェルミ準位よりも低い場合, 固体より吸着分子に電子が移動し, 分子の電子エネルギーは増加する^{20),21)}。

一方, ギ酸系では, 反応に寄与する電子のエネルギーはエタノールより高い¹⁹⁾ために, 価電子帯の上端とのエネルギー差が大きい。そのため, 価電子帯中の正孔はギ酸に対して大きい酸化力を持つことになり, これがエタノール系に比べて水素発生率が大きくすべての固溶体で水素発生がみられる原因であろう。ところが CdSe における水素発生率の急増加は, 半導体の正孔と還元剤の電子のエネルギーの関係からだけでは説明できない。

この原因を明らかにするために, 発光の測定を行った。Cd(S,Se) 固溶体のみ禁制帯内の 1.9 eV 近傍に不純物準位による発光が見られた。これらの不純物準位はトラッピング中心として働くと考えられる。光伝導度を測定すると, Cd(S,Se) 固溶体では, CdS, CdSe に比べ十分の

一程度の値しか示さなかった。この原因には、トラッピング中心による再結合の過程が考えられる。以上の結果から、端成分の試料に比較して Cd(S, Se) 固溶体の水素発生率の低い原因は、光照射で生成された電子と正孔が、固溶系中の不純物単位をへて再結合することによって、反応に寄与するキャリア数が減少するためであると考えられる。

他の還元剤を用いて水素発生の活性を調べた結果、メタノール、チオ硫酸ナトリウムなどの酸化還元電位の低い還元剤ではエタノールと同じ挙動を、シュウ酸などの酸化還元電位の高い還元剤ではギ酸と同じ挙動を示した。この様に、粒子の価電子帯の上限の変化が全反応を支配している場合と、半導体粒子の性質が全反応を支配している場合に分けられる事が分かった。

IV 結 言

半導体微粒子の伝導帯中の電子のエネルギーと水素発生率を測定し、半導体電極の $E_{f.b.}$ との比較により微粒子効果を調べた。その結果、半導体電極のエネルギーバンド図からは予想のつかない水素発生率を半導体微粒子は示すことが分かった。また、半導体微粒子の伝導帯の底は半導体電極の $E_{f.b.}$ とは異なった値を示し、さらに光照射すると半導体の価電子帯の上限と溶液中の有機物の酸化電位との関係から粒子が負に帯電し、これにより水素発生活性がきれいに説明できることが分かった。

次に、価電子帯の上限を連続的に変化させた Cd(S, Se) 固溶体を光触媒として用いて、水と有機物からの水素発生における反応の支配要因を明らかにした。その結果、半導体の価電子帯の上限と有機物の酸化反応に用いられる電子のエネルギーとの相対値、及び半導体微粒子の性質、とくにキャリア濃度などが全反応活性を支配していることが分かった。ただし、エタノールなど有機物の電子のエネルギーが価電子帯の上限に重なるものは価電子帯の上限が支配的であり、ギ酸など電子のエネルギーが価電子帯に比べ高いものはキャリア濃度など微粒子の性質が支配的である。この Cd(S, Se) 光触媒は S と Se の比を変えることにより価電子帯の上限、つまり酸化力を連続的に変化させられる新しい型の光触媒であることが分かった。この点を利用して、エタノールとギ酸に対する酸化活性の組成依存性に見られるように、酸化反応の選択性を持たせられることができる。また、今回 Cd(S, Se) 系で示した価電子帯の上限の制御だけでなく、Cd(S, Se) 系に Zn を加え新たな固溶体を合成すると伝導帯の底も同じ原理でコントロールできる。今後、半導体の微粒子効果を考慮し、さらに価電子帯の上限、伝導帯の底を上記の方法でともに制御すると、太陽光を効率よく利用できるバンドギャップで、かつ所定の反応に最

も適した光触媒を設計することが可能と思われる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、研究費の一部は大阪大学産業科学研究所推進研究「エネルギー変換材料に関する研究」の補助金による。

CdS_{1-x}Se_x 固溶体の試料合成に関しては、工業技術院大阪工業試験所中原藤也博士、光音響スペクトルの測定及び解析に関しては、工業技術院大阪工業試験所中村治博士、発光スペクトルの測定及び解析に関しては、大阪大学工学部田口常正博士にそれぞれ協力及び有益な助言をいただいた事に対し、深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) T. Kawai and T. Sakata: Chem. Phys. Lett., **72** (1980), 87.
- 2) D. Duonghong, E. Borgarello, and M. Grätzel: J. Am. Chem. Soc., **103** (1981), 4685.
- 3) T. Kawai and T. Sakata: Nature, **286** (1980), 474.
- 4) T. Sakata and T. Kawai: *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, M. Grätzel, Ed., Academic Press Inc., New York, (1983), chap. 10.
- 5) T. Sakata, T. Kawai, and K. Hashimoto: Chem. Phys. Lett., **88** (1982), 50.
- 6) M. P. Lisitsa, V. N. Malinko and S. F. Terekhova: Sov. Phys. -Semicond., **3** (1969), 491.
- 7) 中原, 長江, 岡田: 色材, **38** (1965), 416.
- 8) T. Kawai and T. Sakata: J. C. S. Chem. Comm., (1980), 694.
- 9) W. W. Dunn, Y. Aikawa and A. J. Bard: J. Am. Chem. Soc., **103** (1981), 3456.
- 10) A. Rosencwaig: *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1980).
- 11) 坪村: 光電気化学とエネルギー変換, 東京化学同人, 東京, (1980), 178.
- 12) M. Tomkiewicz: J. Electrochem. Soc., **126** (1979), 1505.
- 13) W. Kautek, H. Gerischer and H. Tributsch: J. Electrochem. Soc., **127** (1980), 2471.
- 14) A. J. Nozik: Ann. Rev. Phys. Chem., **29** (1978), 189.
- 15) D. E. Scaife: Solar Energy, **25** (1980), 41.
- 16) M. Grätzel, Ed.: *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press Inc., New York, (1983).
- 17) Y. S. Park and D. C. Reynolds: Phys. Rev., **132** (1963), 2450.
- 18) W. M. Latimer: *Oxidation Potentials 2nd. ed.*, Prentice-Hall Inc., New York, (1952), chap. 8.
- 19) A. J. Bard and H. Lund: *Encyclopaedia of Electrochemistry of the Elements Vol. 8*, Marcel Dekker Inc., New York, (1979), chap. 1.
- 20) B. Feubacher and B. Fitton: *Topics in Analysis, Vol. 4 Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, H. Ibach, Ed., Springer-Verlag, Berlin, (1977), chap. 5-1.
- 21) J. Benard (Ed.): *Adsorption of Metal Surfaces, an Integrated Approach*, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, (1983), chap. 6-2.