



## 発光性 Si-O-C(-H) セラミックス, 水素焼成, 透明に

高架橋性シリコン樹脂やシリコンアルコキシド縮合物の焼成によって得られる Si-O-C セラミックスは、1990 年代より主にセラミックス基複合材料の分野で研究開発が進められてきた。低コストや軽量性および高温耐クリープ性など、構造材として優れた特性を有するが、余剰炭素をはじめとする各種の欠陥を含み、黒色の外観を呈することが一般的であった。

大阪府立大学工学研究科のグループでは近年、比表面積の高い有機ケイ素系前駆体において、高純度水素中焼成を行うと、メタンの脱離が促進され、白色 Si-O-C(-H) セラミックスが得ら

れることを見いだした。原料としては、市販のシリコン樹脂微粒子を用いることが可能であり、プロセスとして経済性に優れる。またポリカルボシランを微粒子化し、酸素を大量導入した架橋物なども、水素脱炭・白色化を有効に受けつける。

平均直径  $2\mu\text{m}$  のシリコン微粒子 (トスパール 120, 組成  $\text{SiO}_{1.66}\text{C}_{1.00}\text{H}_{3.36}$ ) から出発した場合、水素中  $1100^\circ\text{C}$  3 時間保持によって、無機ネットワークの緻密化が進行し、直径  $1.3\mu\text{m}$ 、比重 2.36 のセラミックス微粒子が得られる。組成は  $\text{SiO}_{1.54}\text{C}_{0.26}\text{H}_{0.12}$  となり、これは重量比にして  $\text{SiO}_2$  82.5%,  $\text{SiC}$  16.5%, フリーカーボン 0.7%, 水素 0.3% に相当する。水素中もしくは不活性雰囲気では、 $1200^\circ\text{C}$  までクリープや結晶化の兆候は見られない。酸化雰囲気では  $1000^\circ\text{C}$  以上で酸化が進行するが、緻密化が十分である場合、耐酸化皮膜が有効に形成され、酸化速度は極めて低減されている。

低エネルギー紫外線によって容易に励起され、白色発光を示す。発光の中には比較的緩和時間が短い青色発光成分 (発光ピーク位置  $500\text{nm}$ ) と非常に緩和時間が長い黄色発光成分 (発光ピーク位置  $580\text{nm}$ ) とが混在し、結果としてブロードなスペクトルを呈する。

高温領域を有効にカバーする安定性の高いアモルファス系構造材料、さらに発光性を損傷箇所の特定制材料寿命のモニタリングに利用したインテリジェントマテリアルとしての将来展開が期待される。

(大阪府立大学工学研究科 成澤雅紀 連絡先: 〒 599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1 E-mail: nar@mtr.osakafu-u.ac.jp)

URL: <http://iwate.riast.osakafu-u.ac.jp/~kiso1/narisawaintjap.htm>

[2013 年 9 月 17 日原稿受付]

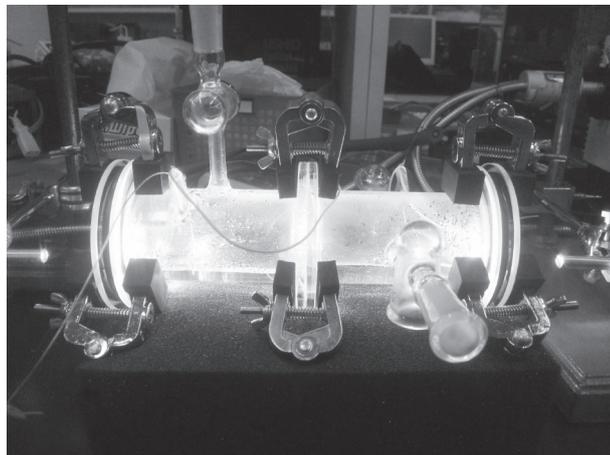
## 水を燃料とする光燃料電池

地球環境への意識が高まり、エネルギー問題が議論される中、水素エネルギーや燃料電池の開発が盛んに進められている。圧縮水素を安全に運ぶ燃料タンク、いずれは枯渇する白金をナノ粒子の外側だけに少量用いる方法、さらに白金を用いない燃料電池も研究されている。自然エネルギーにより、その場で水素を得る燃料電池は作れないものであろうか?

小倉と泉は、自然光を当てることで触媒作用を示す光触媒を組み合わせて、その場で水から水素を得る光燃料電池のフィージビリティを示した。

紫外光を当てると水を酸化する酸化チタンの触媒作用はよく知られている。光触媒とは、紫外光あるいは可視光を照射した半導体内部で電子とホールが分離することにより起こる。そうならば、水を酸化するだけでなく、何かを還元する作用も示しているはずである。そこで、小倉と泉は光酸化触媒と光還元触媒を組み合わせて両電極とした。燃料電池内部で水から酸素と水素、電子を得て、それぞれ片方の電極側に移動し、そこで酸素と水素を再び反応させて水を生成することで電気を作り出した。電池構成の一例として、希塩酸に浸けた両電極をプロトン伝導膜で仕切っている写真を示す。

酸素の光還元用の光触媒としては、銀を数% 含む酸化チタンが特に有効だった。ありふれた元素を電極材料としているため、白金を用いる



燃料電池のコストの 50 分の 1 となる。広域 X 線吸収微細構造法により、光をあてた酸化チタンから拡散してきた電子を銀がトラップし酸素に受け渡す、Schottky 障壁の効果が明らかになった。

さらにこの光燃料電池では、3V に及ぶ大きな起電力を得られる。なぜなら、光酸化極の光触媒の伝導帯に生じた電子と、光還元極の光触媒の価電子帯に生じたホールとの電位差が理論的起電力となるためである。バンド電位の近い半導体同士を両極とした場合、バンドギャップ相当が起電力となる。

燃料は水と光だけで済む。実験で 1.6V の起電力を得ており、水素燃料電池や太陽電池より

も高い。モニタリングや野外で用いる機器、携帯機器用の電源としての用途が見込まれる。

本研究は科学技術振興機構・研究成果最適展開支援プログラム・探索タイプおよび岩谷科学技術研究助成を受けて行われた。

(千葉大学大学院理学研究科 准教授 泉康雄・大学院博士課程 小倉優太・学部 4 年岡本誓志 連絡先: 〒 263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33 E-mail: yizumi@faculty.chiba-u.jp)

URL: <http://cat.chem.chiba-u.jp/index.html>

[2013 年 10 月 1 日原稿受付]