

● 粒子間の接触を利用した光触媒

公募C班 犬丸 啓

筆者は本新学術領域の公募C班にて、水分解光触媒の助触媒としてホウ化物（物性的には金属）結晶粒子の特性を調べる研究や Mn を含む結晶性酸化粒子と半導体光触媒を組み合わせた効果の研究をさせて頂いた。それらに共通するキーワードの一つは粒子間の接触を含む複合構造ということになりそうである。

「複合構造」とは、当然のことながら複数のコンポーネントを含む。コンポーネントAとコンポーネントBが複合化された系の機能設計の戦略として興味深いことの一つが、AとBの界面で種々のやり取り（相互作用）を仕込むことであろう[1]。AとBの界面でやり取りされるものとして、分子、電子や正孔、磁気スピン間の交換相互作用、界面での強い電界によるキャリアの誘起、エピタキシャル界面などを介した機械的力（応力）のやり取りなどがある[1]。筆者が以前に手掛けた、金属酸化物結晶子を意図的に接触させた構造を構築したケースでは、2つのコンポーネント間を光励起キャリア（正孔）が移動することにより光触媒活性（有機物の酸化分解）が向上したと考えられた。この例では、酸化タンゲステン WO₃ の数百ナノメートルの結晶に TiO₂ ナノ粒子を接触させた系を構築した[2]。本稿はまずこの話題から始めたい。

意図的に粒子を接触させるため、筆者らは粒子の表面電荷を制御し、静電力を利用して WO₃ 結晶粒子の表面に TiO₂ ナノ粒子を吸着させた（図1左）。まず高分子電解質であるポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム(PDDA)とポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSS)を粒子表面に交互に吸着、積層させると、粒子表面の電荷を正負に交互に反転させることができる（図1右）。WO₃ 結晶にこれを施し、PDDA を吸着、PSS を吸着、のように交互に積層し、最後に PDDA を積層し表面電荷が正になったところで TiO₂ ゴルに触れさせると、表面電荷が負の TiO₂ ナノ粒子が WO₃ 結晶表面に吸着した。TiO₂ ナノ粒子が吸着したことは、TiO₂ ゴルに触れさせた後の粒子のゼータ電位が負に反転したことや試料の SEM 観察でわかった。この WO₃-TiO₂ 複合構造を空气中で 500°C で焼成すると、両者が接触した状態を保ったまま間の高分子層を取り除くことができた。この複合構造中の WO₃ 上に光電着により Pt を担持し光触媒とした。420 nm を超える波長（TiO₂ は光励起されない）の可視光を照射すると、TiO₂ ナノ粒子を吸着させていない Pt/WO₃ に比べてアセトンの光触媒酸化分解反応に 3 倍近い活性を示すだけでなく、500 ppm のアセトンを完全に CO₂ に分解することができた。単独の Pt/WO₃ ではこの条

件では CO₂ への転化率は 50%程度に留まり、カーボンバランスも合わない。この結果は、WO₃ が光を吸収して電子と正孔を生じ、電子は WO₃ 表面の Pt 粒子に移動し、一方、正孔は表面に接触している TiO₂ に移動して酸化反応を引き起こしたとして説明できる。

この複合構造では、焼成で取り除いたとはいえ、もともと高分子電解質層があったわけで、WO₃ と TiO₂ の間に強固な接合が形成されているとは限らない。つまり、金属酸化物粒子がゆるく接触した程度の界面であっても、粒子間を移動することが、思いのほか可能であることを示していると思われる。

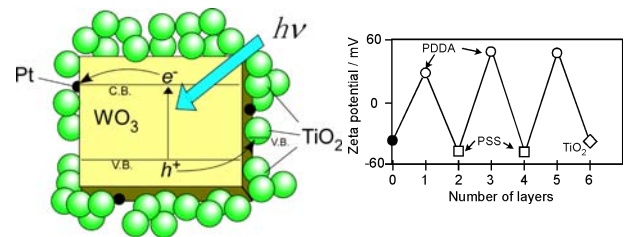


図1. 光触媒モデル図（左）と高分子電解質の交互積層によるゼータ電位の変化（右）

筆者が新学術領域研究で実施させてもらった研究では、遷移金属酸化物光触媒にホウ化物の大きな結晶粒子を混合すると、水の完全分解反応活性が6倍向上した。これは、ホウ化物が大粒子でありながら助触媒として機能し水分解反応を促進したことを示す[3]。さらに最近、Ca-Mn 複合酸化物結晶を光触媒粒子と緩く接触させるとプロトンの還元による H₂ 生成が加速する現象が観測され、Ca-Mn 酸化物へ正孔が移動することで再結合が抑制されたためと考えられる[4]。

粒子が緩く接触した混合系の界面でのキャリア移動は意外と容易に起こるようであり、見えそうである。

[1] K. Inumaru, Roles of interfaces in nanostructured composites: nanocatalysts, sponge crystals and thin films, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 1110-1115 (2016). DOI: [10.2109/jcersj2.16112](https://doi.org/10.2109/jcersj2.16112)

[2] T. Ohashi et al., Enhanced photocatalytic activity of Pt/WO₃ photocatalyst combined with TiO₂ nanoparticles by polyelectrolyte-mediated electrostatic adsorption, *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 1163-1168 (2015).

[3] 今田、秋山、犬丸、第58回セラミックス基礎科学討論会 1G11 (2020).

[4] 福岡ほか、第60回セラミックス基礎科学討論会、1F01 (2022).