



光触媒上の反応する場所を 作り分ける

九州工業大学 横野照尚

私は某大学で、ビタミン B₁₂ 人工酵素（國武豊喜先生が発見したことで有名な人工二分子膜誘導体と私が開発した疎水性ビタミン B₁₂ によって構成されています。）の研究で学位を取り、すぐに出身研究室で大学教員となりました。その際、分子認識化合物の研究開発に路線変更しました。それから、4年後・有機化学中心の研究領域から大きく転換し、そうそうたる先生方が、世界最先端の研究を推進されている光触媒の研究分野へ更なる転身を図って、はや二十有余年が過ぎようとしています。

Hoffmann と Hodgkin という 2 人のノーベル賞受賞者を輩出したビタミン B₁₂（当時、単一分子としては最も分子量が大きい化合物）の合成に関わってきた研究者の 1 人として、当時は、光励起により光触媒内に生成する電子とホール の 2 種類の励起キャリアを操ることは、そんなに苦労することでは無いであろうと高をくくっていました。結果的には、とっても痛い目に遭うこととなりますが・・・

当たり前ですが、光触媒の触媒性能の向上には励起キャリア同士の再結合や触媒表面での逆反応を可能な限り抑えなくてはなりません。水分解や炭酸ガスの還元などの多電子反応では、これらの制御が特に重要になってくるのはゆうまでもありません。バルク内では、欠陥の存在によって反対荷電を有する電子とホールの再結合が容易に誘発されます。さらにややこしいのは、欠陥のエネルギーレベルのよって (deep trap, shallow trap) 光触媒性能を低下させるだけで無く、向上させる場合もあるから複雑です。このあたりで、単一有機分子を扱ってきた人間の頭は飽和しはじめるのでした。そこで、光触媒バルク内の欠陥の密度やエネルギーレベルの詳細な制御は後回しにして、私のような単純な頭脳の間人でも何と

かできそうな、光触媒表面での逆反応を少しでも減らすことを考えようと思いました。

そこで、酸化チタンに代表される金属酸化物光触媒ナノ粒子表面に結晶面を露出させる技術を開発し、金属リッチ結晶面（還元反応に有利）と酸素リッチ結晶面（酸化反応に有利）を制御しようと考えました。酸化反応が主に進行する反応結晶面（場所）と還元反応が主に進行する反応結晶面（場所）を作り分ける事により、ある程度逆反応が抑制できるのではないかと考えました。

金属ナノ粒子の形状制御にヒントを得て酸化チタンのナノ粒子の合成プロセスにおいて水熱合成を利用し、様々な形状制御剤やエッチング剤を開発することで露出結晶面を制御する事が何とかできるようになりました（図 1）。

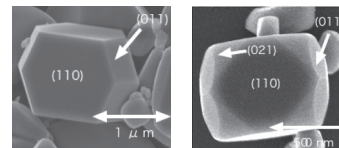


図 1. 露出結晶面制御された酸化チタン粒子（左）とエッチング処理により新規結晶面が露出した酸化チタン（右）

ただ、露出した結晶面の反応性を調べるのはひと苦労でした・・・

乏しい知識を振り絞り、金属の光析出法を利用して、露出結晶面の反応性の違いを確認することができました（図 2）。

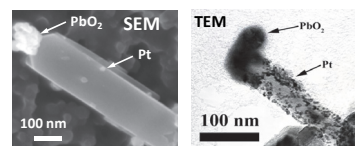


図 2. 酸化面に PbO₂ が還元面に Pt が担持された露出結晶面制御された酸化チタンの SEM（左）と TEM 写真

ここで得た知識を基にして、様々な結晶構造（アナターズ型、ルチル型、ブルッカイト型）を有する結晶面が露出した酸化チタンナノ粒子を開発することが

できました。。研究分野を大転換して、少ない知恵を振り絞って得た思い出深い成果です。またこんな成果を引き出せるようなひらめきを研ぎ澄ましていきたいものです。