



## 光触媒粒子の形と表面

東北大学 加藤英樹

鉱物博物館や鉱物図鑑ではサイコロ状の立方体や八面体，六角柱状の鉱物を見ることができる。これら鉱物の表面はツルっとしてピカピカと光を反射するものが多い。このような鉱物の表面は原子が整然と配列している面（結晶面）が露出している状態で，鉱物は地球上の様々な環境で途方もなく長い時間をかけて作られた無機物質である。結晶性の物質がみな，上記の鉱物のようにきれいな結晶面を露出しているかという，そうでもない。同じ組成式で表される結晶性の物質であっても丸みをおびた不定形な粒子，角張った粒子，角張っていても形の違う粒子など，いろいろな形の粒子が存在する。同じ種類の結晶であれば，内部での原子の配列は一樣に同じであるから，粒子の形が違うということは，表面における原子の配列（表面構造）が違うということを意味している。

半導体光触媒のほとんどは結晶性の化合物なので，上の理屈をそのまま適用できる。つまり，同じ組成式で表される光触媒の表面の構造は光触媒粒子の形が変わる。光触媒反応は表面で進行するから表面構造に影響を受けるはずである。金属や金属酸化物の微粒子を助触媒として担持すると反応は助触媒粒子上で進行するが，助触媒との電子の授受は光触媒表面を経由するのでやはり表面構造は重要であり，光触媒の形（表面構造）を変えることで光触媒特性を変化させられる，はずである。

鉱物が見せる特徴的な形状は，ゆっくりと結晶成長する際に結晶面の種類と割合が表面エネルギーを低くなるように選択されて決まる。実験室での合成でも水熱法やフラックス法などを利用すると，液体への溶解と析出により結晶が形成・成長することできれいな結晶面が露出する粒子を比較的容易に得ることができる。そして，露出結晶面の割合は，合成条件により変えること

ができる。水の酸化に高活性な可視光応答性の光触媒である  $\text{BiVO}_4$  は，工藤先生が開発した液固相法と呼ばれる特殊，かつ簡便な方法で合成することができる<sup>1)</sup>。液固相法で合成された  $\text{BiVO}_4$  は， $\{001\}$  と  $\{011\}$  を露出する 10 面体として得られ，通常は  $\{001\}$  を多く露出する板状粒子として得られる（図 1）。筆者は最近，合成時に添加物を加えると，粒径に加えて  $\{001\}$  と  $\{011\}$  の割合を制御できることを見出した。 $\text{BiVO}_4$  では，電子と正孔がそれぞれ  $\{001\}$  および  $\{011\}$  に選択的に移動してくるため<sup>2)</sup>，粒子アスペクト比の変化による光触媒活性の向上が期待されたが，残念ながら光触媒活性は微増にとどまった。この例では劇的な特性変化は見られていないが，今後， $\text{SrTiO}_3$  で実証されたように露出結晶面そのものを制御して<sup>3)</sup>，通常は露出されない異常結晶面を持つ粒子合成に成功すれば劇的な活性の向上も期待できる。

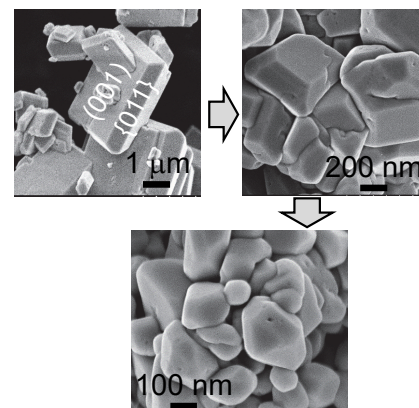


図 1  $\text{BiVO}_4$  の SEM 写真

$\text{BiVO}_4$  では元々きれいな結晶面が露出しているが，整った結晶面を露出していない不定形粒子の光触媒も多く報告されており，それらの形態（表面構造）制御を実現する手法開発と光触媒活性向上に期待したい。

1) A. Kudo, K. Omori, H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11459 (1999).

2) R. Li, F. Zhang, D. Wang, J. Yang, M. Li, J. Zhu, X. Zhou, H. Han, C. Li, *Nat. Commun.*, **4**, 1432 (2013).

3) H. Kato, M. Kobayashi, M. Hara, M. Kakihana, *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 1733 (2013).