



結晶性複合酸化物超微粒子 の合成と助触媒利用

鳥取大学 辻 悦司

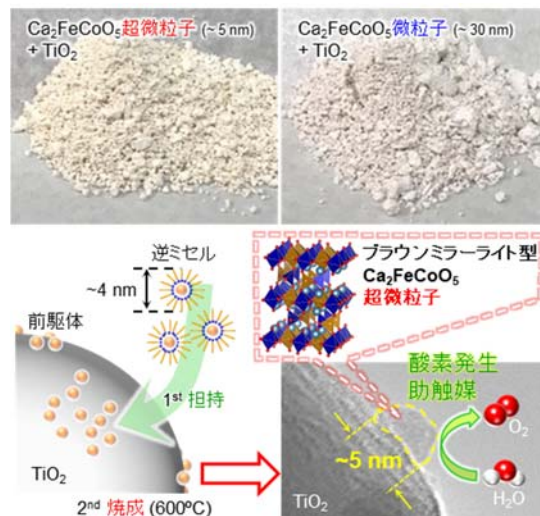
卒論添削に追われていた 2 月の暮れ、本誌の執筆依頼を受けた。これまでこういった依頼にはあまり縁がなく、折角の機会なのでお引き受けし、最近の研究を紹介する。

鳥取に来て早くも六年半が過ぎた。大阪大学基礎工学部にて博士号を取得し、修了後運良く北海道大学工学部の幅崎浩樹先生の研究室で助教に採用された。陽極酸化の研究の傍ら、亜鉛-空気二次電池の空気極開発を行っていたときに、ペロブスカイトの類縁構造であるブラウンミラーライト (BM) 型 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ が濃厚塩基性水溶液中での酸素発生反応に対して酸化ルテニウムなどの貴金属酸化物をも凌ぐ優れた触媒活性を示すことを見出した¹。このような結晶性の複合酸化物を光触媒の助触媒として用いた例は思いの外少なく、現在所属している鳥取大学の片田直伸先生の研究室に着任後、BM 型 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ の酸素発生助触媒としての利用を目指し研究を始めた。

BM 型 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ に限らず結晶性複合酸化物の多くは、合成時に高温での焼成を必要とし、小さくとも 30 nm 程度の微粒子へと結晶成長する。これは光触媒上に担持するにはいくぶん大きなサイズである。そこで 1 nm にも満たない逆ミセル内で水酸化物前駆体を合成し、 TiO_2 上に担持後焼成したところ淡黄色の粉末が得られた。BM 型 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ は黒色粉末であり、 TiO_2 上に担持すると灰色になるはずである。高分解能 TEM で調べると TiO_2 上に 5 nm 程度の BM 型 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ 超微粒子が担持された²。これは前駆体- TiO_2 間の相互作用により焼成時の前駆体の拡散、凝集が抑制されたためと推察される。合成した試料が淡黄色を呈したのは、量子サイズ効果により BM 型 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ のバンドギャップが広がったためである。また、15 nm 程度の BM 型

$\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ 微粒子を TiO_2 上に担持すると光酸素発生量は TiO_2 よりも減少したが、超微粒子を担持すると増加した。バルクの $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ は CB と VB が TiO_2 のバンドギャップ内に位置し、 TiO_2 上で励起した電子と正孔が共に $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ に移動し再結合してしまう。一方、超微粒子では(i) 表面までの正孔拡散距離の減少、(ii) バンドギャップの拡大、により再結合前に正孔が水と反応すると考えられる。なお、 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ の CB は WO_3 に比べると負側にあるため、 WO_3 上ではバルクでも助触媒として機能する³。このようにバルクでは助触媒として機能しない物質が、超微粒子化により助触媒として機能するのは非常に興味深いことである。

最近では、前駆体担持の際に担体の表面電荷の違いにより、数 nm スケールの $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ の形態が変化する傾向も見られている。今回紹介した超微粒子化法は BM 型構造に限らずスピネル型構造などの複合酸化物にも適応可能であり、これまで助触媒として利用されてこなかった多くの複合酸化物の新たな可能性を広げることとなる。またスピネル型複合酸化物の中には二酸化炭素光還元反応に活性を示すものも報告されており、今後さらなる展開が期待される。



[1] *ChemSusChem*, **2017**, *10*, 2864.

[2] *Part. Part. Syst. Charact.*, **2020**, *37*, 2000053.

[3] *Energy Technol.*, **2021**, *9*, 2100197.