

Study on Electrocatalytic Properties of Structure-Defined Titanium Dioxide Particle System

江口, 弘人

<https://hdl.handle.net/2324/4784409>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士（理学）, 課程博士
バージョン :
権利関係 :



KYUSHU UNIVERSITY

(様式 3)

氏名：江口 弘人

論文名：Study on Electrocatalytic Properties of Structure-Defined Titanium Dioxide Particle System

(構造制御された酸化チタン粒子系における電気化学触媒反応特性に関する研究)

区分：甲

論文内容の要旨

金属酸化物は表面の分極や酸素欠陥などの欠陥における化学的相互作用を介した吸着、金属酸化物の多様な結晶構造や形状、高温高圧下での安定性などの観点から有望な触媒材料として期待されている。TiO₂は紫外光領域に対応する3 eV程度のバンドギャップを持つ半導体であるとともに、高い化学的安定性を有するため、光触媒材料として盛んに研究されてきた。一般的に電極触媒としては、高い電気伝導性をもつPtやCuなどがカソードとして用いられるが、酸性水溶液中では水素発生が選択的に起こる。他方、TiO₂上では、その表面の分極に由来する特異な吸着のため、水素発生が抑制される一方で有機物が高い選択率で還元されることがわかつてきた。しかしながら、金属酸化物を有機物の還元反応に用いる研究はほぼ皆無であり、その触媒メカニズムは明らかになっていない。そこで本博士研究では、TiO₂粒子の形状や異種元素による置換によって多様なエネルギー状態をもつTiO₂粒子系を合成し、それらの物性および有機物の電気化学反応における触媒特性を系統的に評価することによって、TiO₂粒子上での触媒作用のメカニズムを明らかにすることを目的とする。具体的には結晶構造、形状、および組成の異なる酸化チタンを作製し、2価カルボン酸であるシュウ酸のグリコール酸への還元反応における反応特性を調べた。さらに、TiO₂表面上での有機物の酸化還元挙動を利用することによって、新規の熱電変換セルを開発した。

Chapter 1：形状制御された酸化チタンナノ粒子上での電気化学的シュウ酸還元反応

本章では、TiO₂ナノ粒子上での電気化学的シュウ酸還元反応における活性点と生成物の選択性への結晶面の影響を明らかにすることを目的とする。はじめに、既報を参考にして、6種類の形状の異なるTiO₂ナノ粒子(101-column, 101-deca, 001-deca, 201-deca, 001-sheet-C, 001-sheet-S)を合成した。透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、粉末X線回折(XRD)により既報と同様な形状をもつアナターゼ TiO₂ナノ粒子が合成されたことを確認した(図1(a)-(f))。これらのTiO₂粒子を用いてシュウ酸の電気化学的還元反応 HOOC-COOH + 4H⁺ + 4e⁻ → HOOC-CH₂OH + H₂Oを行うと、グリコール酸生成の選択性が形状に依存することが明らかとなった(図1g)。紫外光電子分光(UPS)法およ

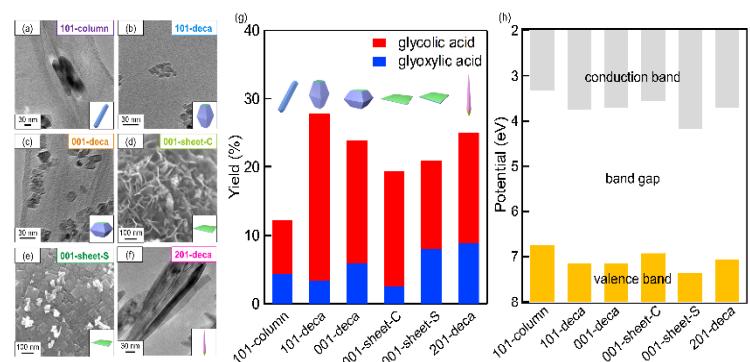


図1 (a)-(f) 形状制御された TiO₂ナノ粒子の電子顕微鏡像 (g)シュウ酸還元反応における生成物の収率 (h) TiO₂のバンド構造

び紫外可視分光(UV-vis)法によりナノ粒子の電子構造を調べたところ、グリコール酸の収率は、価電子帯下端のエネルギー位置と相関することが初めて明らかとなった。また、密度汎関数法(DFT)を用いた計算結果から、触媒粒子の頂点が粒子内部と比べて低いエネルギー状態にあることがわかった。したがって、頂点には電子がトラップされ、電子密度が高まると考えられる。さらに{101}面と{001}面の接合部分にも電子が分布する。したがって、頂点、{101}面と{001}面の接合部分が電気化学還元反応における活性点であることを見出した。

Chapter 2 : Al、Zr、Nb が導入された TiO₂複合粒子上での電気化学的シュウ酸還元反応

本章では、4価のTiを3価のAl、4価のZr、5価のNbで部分的に置換することで、異なるエネルギー状態を有する TiO₂複合粒子を合成し、得られた粒子の物性測定および触媒活性評価の結果をもとに TiO₂複合粒子系触媒のエネルギー状態と触媒特性の関連性を議論する。

Tiの5 at%をAl、Zr、Nbに置換した TiO₂複合粒子(M_{0.05}Ti_{0.95}O₂, M=Al, Zr, Nb)をソルボサマール法により合成した。XRD測定により作製した粒子はアナターゼ型構造であることを確認した。また、UPSおよびUV-vis測定の結果、M_{0.05}Ti_{0.95}O₂粒子の伝導帯の下端の位置は、純粋な TiO₂よりも上昇することがわかった。(図 2a) シュウ酸の電気化学的還元反応を行ったところ、複合粒子は TiO₂よりも高いグリコール酸収率を示すことが明らかになった。(図 2b) Al_{0.05}Ti_{0.95}O₂上では Al置換によるホール形成が触媒活性の向上の要因と考えられる。一方、ZrやNbで置換した場合には、伝導帯の下端のエネルギー準位が比較的大きく上昇することにより、触媒粒子の還元力が増大するため、触媒活性が向上すると推測される(図 2b)。

Chapter 3 : 酸化チタン電極上における乳酸/ピルビン酸の酸化還元を用いた熱電変換

TiO₂上では、ピルビン酸(Pyr)が還元され乳酸(Lac)が生成することが報告されている。本章では、TiO₂上における Lac/Pyr の酸化還元平衡の温度依存性を利用した熱電変換特性(図 3(a))について議論する。Lac/Pyr の平衡状態を考えると、高温では酸化反応、低温では還元反応が起こり負のゼーベック係数($S_e = -2.20 \text{ mV/K}$)が観測されると考えられる。しかしながら、実際に Ti メッシュ上に TiO₂を成長させた(TiO₂/Ti)上での熱電変換特性を調べると、図 3(b)に示すように正の $S_e = 1.40 \text{ mV/K}$ を示すことがわかった。すなわち、TiO₂/Ti 上では高温で Pyr から Lac への還元反応が進行するという、通常とは逆の分極が起こることを意味する。また、得られた S_e 値は Pt 電極よりも大きい。DFT 計算の結果、表面に吸着していないフリーの Lac および Pyr とそれらが H⁺とともに TiO₂電極界面に共吸着した系の振動のエントロピーは大きく異なることがわかった。したがって、電極表面に吸着した Lac および Pyr の状態によって、Lac/Pyr 酸化還元反応の平衡状態が変化すると考えられる。これは電極界面への吸着状態が反応の極性を転換した初めての観測結果である。

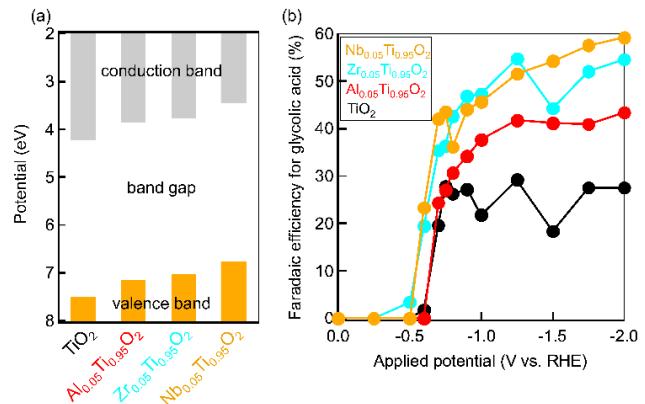


図 2 (a) Al, Zr, Nb を導入した TiO₂のバンド構造
(b) Al, Zr, Nb を導入した TiO₂の触媒特性

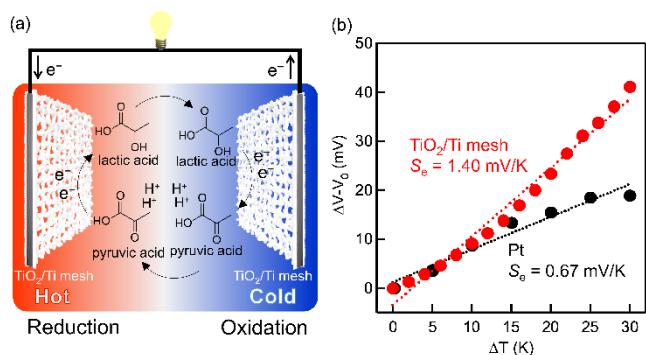


図 3 (a)TiO₂上での Lac/Pyr を用いた熱電変換
(b)TiO₂電極および Pt 電極の起電力の温度依存性