

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 :

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)		
論文調査委員	主 査	九州大学	教授 山内美穂
	副 査	九州大学	教授 大場正昭
	副 査	九州大学	教授 酒井 健

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

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いる。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 などの金属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ため、金属触媒を水の電気以外で利用するのは困難である。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ってきた。しかしながら、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。そこで本研究者は、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に、粒子の形状制御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研究した。

まず、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調べた。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。形状制御された TiO₂ 粒子を用いてシュウ酸の電気化学的還元反応を行うと、生成物の選択性が形状に依存することが初めて明らかになった。紫外光電子分光(UPS)法および紫外可視分光(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、頂点近傍にある{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。一般的には熱化学反応において配位数の少ない頂点部分が活性点となることが知られている。本研究により、半導体ナノ粒子上の頂点近傍には電子密度の偏りが生じるため、電気化学反応における活性が大きく増大することが初めて明らかになった。

さらに、本研究では、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特性から TiO₂ の構造および電子状態と電気化学特性の関連性を検討を行った。

Ti の 5 at% を Al、Zr、Nb に置換した TiO_2 複合粒子 ($\text{M}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_2$, M = Al, Zr, Nb) をソルボサーマ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、 $\text{M}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_2$ 粒子の伝導帯の下端の位置は、純粋な TiO_2 よりも上昇することがわかった。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 TiO_2 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。 $\text{Al}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_2$ 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ことがわかった。この結果によって、酸化物のエネルギー状態と有機化合物の電気化学的還元反応特性が関連付けられた。

本研究者は、生体適合性のある有機酸およびケトンの酸化物電極上での酸化還元平衡を利用した熱電変換にも挑戦した。 TiO_2 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。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 ($S_e = -2.20 \text{ mV/K}$) を示すと考えられる。しかしながら、実際に Ti メッシュ上に TiO_2 を成長させた (TiO_2/Ti) 上での熱電変換特性を調べると、正の $S_e = 1.40 \text{ mV/K}$ を示すことがわかった。すなわち、 TiO_2/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。DFT 計算の結果、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ことが明らかとなった。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。

以上の結果、酸化物電極上で起こる有機酸の還元機構を系統的に調べ、解明した実績によって、本研究者は博士 (理学) の学位を受ける資格があるものと認める。