

水素スピルオーバー現象を利用した 酸化チタンへの欠陥導入と光触媒活性に与える影響

(大阪大^{*1}、京大触媒電池^{*2}、さきがけ^{*3}、京都工繊大^{*4})

○山崎友香理^{*1}、森浩亮^{*1,*2}、桑原泰隆^{*1,*2,*3}、小林久芳^{*4}、山下弘巳^{*1,*2}

1. 研究背景

水素スピルオーバー現象は金属粒子上で結合開裂した水素原子が担体へと移動する現象である。Pt 担持 TiO_2 を水素雰囲気中で加熱還元すると、水素スピルオーバー現象の発現と Ti^{4+} の還元による Ti^{3+} の生成、および脱水を伴う酸素欠損の形成が起こる(図 1a)¹⁾。形成した Ti^{3+} や酸素欠損は TiO_2 のバンドギャップ内に準位を形成し、光触媒活性向上をもたらす。未還元 TiO_2 光触媒において結晶相は活性への影響因子の 1 つであるが、還元処理した TiO_{2-x} 光触媒ではほとんど議論されていない。しかし、 TiO_2 の還元されやすさや水素スピルオーバー現象における結晶相の影響は無視できない重要な因子である。そこで、私たちはルチル、アナターゼ、ブルッカイト型 TiO_2 を用いて水素スピルオーバーを利用した還元処理を行って Pt/ TiO_{2-x} 光触媒を合成し、メタノール水溶液からの水素生成反応に利用した(図 1b)。形成した Ti^{3+} や酸素欠損が光触媒活性にもたらす影響と Ti^{3+} や酸素欠損の形成機構を考察した。

2. 研究内容

ESR 測定の結果、結晶相の違いによって TiO_2 の還元温度と形成した欠陥種が異なることが分かった。還元温度の上昇に伴ってルチルでは光触媒活性が向上したのに対し、アナターゼでは低下し、ブルッカイトではほとんど変化しなかった。光触媒活性と欠陥種の関係を考察し、本還元手法はルチルにおいて高活性化が可能であることがわかった。さらに、異なる結晶相ではスピルオーバーした水素から TiO_2 の伝導帯に注入された電子の移動機構に違いが見られ、それによって形成する欠陥種が異なることが示唆された²⁾。

近年、欠陥導入型金属酸化物は様々な触媒・光触媒反応において重要な役割を果たすことから盛んに研究されている。本研究成果は有効な欠陥導入型触媒を設計する上で重要な指針を与えるものである。

文献

- 1) Y. Yamazaki, T. Toyonaga, N. Doshita, K. Mori, Y. Kuwahara, S. Yamazaki, H. Yamashita, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14, 2291 (2022).
- 2) Y. Yamazaki, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Kobayashi, H. Yamashita, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 48669 (2021).

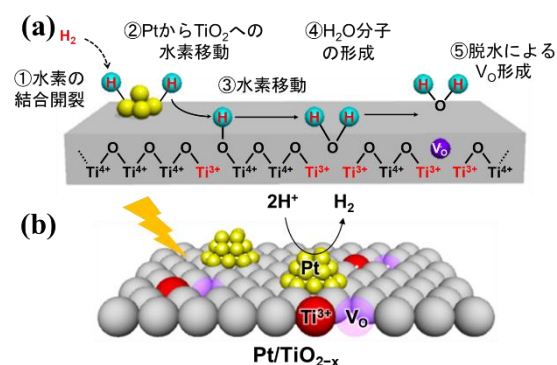


図 1. (a) 水素スピルオーバーを利用した Pt/ TiO_2 の還元と (b) Pt/ TiO_{2-x} 光触媒を用いた水素生成反応。Vo は酸素欠損。