

TiO<sub>2</sub>-LDH ナノ複合材料の合成と電極反応への応用

(九州大学 I2CNER) ○北野 翔, 山内美穂

Synthesis of TiO<sub>2</sub>-LDH nanocomposite materials and their application to electrochemical reactions

(I2CNER, Kyushu University) ○Sho Kitano, Miho Yamauchi

【背景】層状複水酸化物 (Layered double hydroxide: LDH) は、2 種類以上の金属元素を含む 2 次元様水酸化物シートと層間水および層間アニオンで構成される粘土材料である。LDH は様々な機能を有しているが、中でも、正に帯電した水酸化物シートの電荷を補償するため層間に存在する交換性のアニオンに由来するアニオン交換機能は他の無機材料にはない特異的な性質である。層間に挿入されたアニオンは、水溶液中とは異なる化学ポテンシャルを有することが予想されるため、アニオンを基質とする電極反応において新たな反応経路が構築され、新規な電気化学反応を実現することが期待できる。本研究では LDH のアニオン交換能に着目し、電極触媒材料への応用を目的とする。LDH は電子伝導性が低いことから、電極反応を促進するために、電極材料として高い安定性をもつ半導体である TiO<sub>2</sub> との複合化を試みた。

【実験】LDH および TiO<sub>2</sub>-LDH 複合材料は均一沈殿法により合成した。Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O (Mg:Al = 3:1) および尿素を含む水溶液を 90°C の湯浴中で加熱攪拌し、沈殿物をろ過、洗浄して、層間アニオンが CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>である炭酸型 LDH を得た (MA)。得られた MA をメタノールに懸濁させ、Ar ガスをバブリングしながら HClO<sub>4</sub> を加えることにより層間アニオンの交換を行い、ClO<sub>4</sub>-型 LDH を得た (ClO-MA) <sup>(1)</sup>。

TiO<sub>2</sub>-LDH 複合材料は、上記の水溶液に TiO<sub>2</sub> (JRC-TIO-8) を懸濁させ、同様の方法で合成した (MA/TiO<sub>2</sub>, ClO-MA/TiO<sub>2</sub>)。また、懸濁させる TiO<sub>2</sub> の量を変えることで、比率の異なる TiO<sub>2</sub>-LDH 複合材料を合成した (LDH : TiO<sub>2</sub> = 4:1, 2:3, 1:3)。触媒の解析は、粉末 X 線回折 (XRD) 測定、

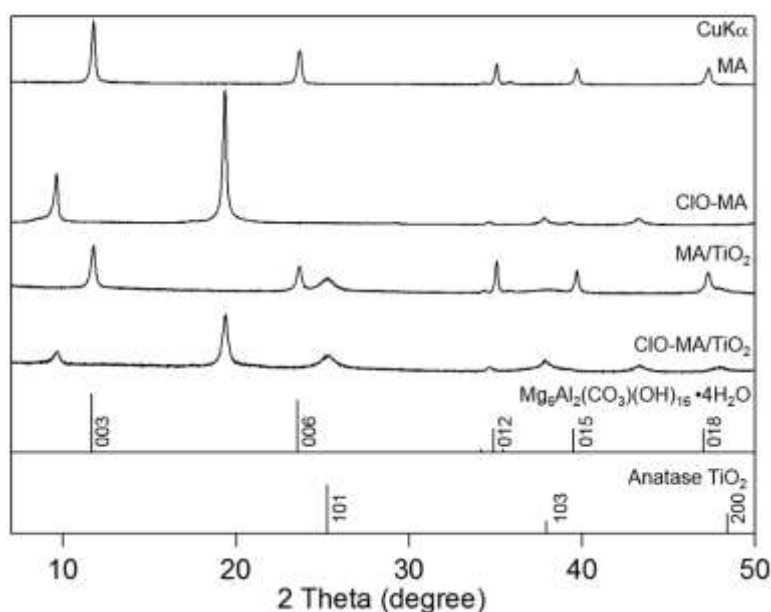


図 1. 合成した LDH 材料の XRD パターン.

透過型電子顕微鏡 (TEM) および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定、紫外可視拡散反射分光 (UV/VIS) 測定により行った。電極反応は、カーボンフェルトに触媒を固定して作用極とし、参照電極として Ag/AgCl、対極として Pt の 3 電極を設置して行った。

【結果・考察】図 1 に示す XRD パターンから、合成した MA は Mg-Al 型 LDH ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) であることがわかった。また、MA/TiO<sub>2</sub> (LDH : TiO<sub>2</sub> = 4:1) ではアナタース型 TiO<sub>2</sub> と Mg-Al 型ハイドロタルサイトのパターンがみられたことから、TiO<sub>2</sub> 存在下でも均一沈殿法により LDH が生成し、複合材料が合成されたことがわかった。アニオン交換したサンプルは、LDH に起因するピークのみ低角側へシフトしたことから、TiO<sub>2</sub> の構造を変化させることなく、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>型 LDH に変換されたことがわかった。

図 2 に示す TEM 像から、合成された MA は六角板形状であることがわかった。また、MA/TiO<sub>2</sub> (LDH : TiO<sub>2</sub> = 1:3) は、円盤に近い形状の LDH に TiO<sub>2</sub> の二次粒子が分散して複合された状態であることが明らかになった。ClO-MA においても六角板形状が確認されたことから、アニオン交換処理により MA の形状は変化しないことがわかった。また、ClO-MA/TiO<sub>2</sub> において、アニオン交換処理後も複合状態が維持されていることが明らかになった。比率の異なる MA/TiO<sub>2</sub>

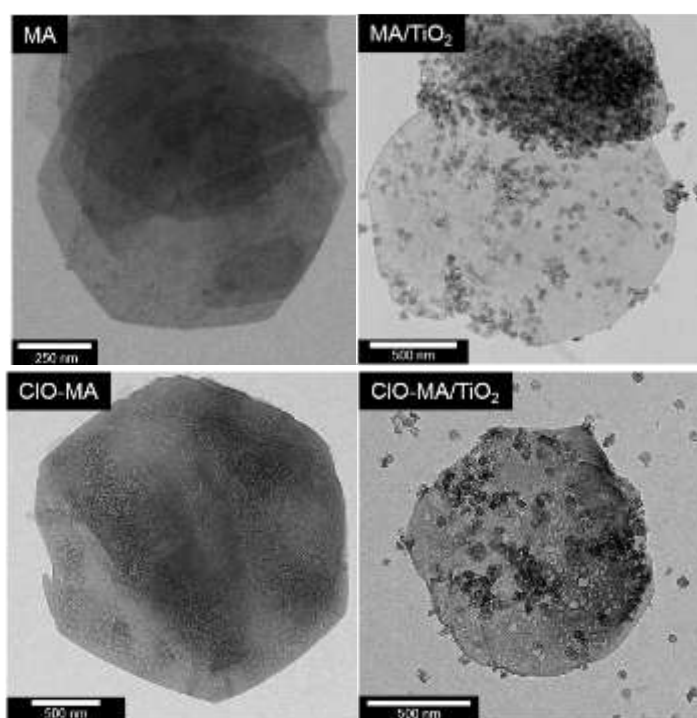


図 2. 合成したサンプルの TEM 像

においても、Mg-Al 型 LDH が合成され、複合化していることが XRD 測定により確認された。図 3 に示すように、ClO-MA/TiO<sub>2</sub> (LDH : TiO<sub>2</sub> = 1:3) を用いて、Ar 雰囲気下、2.5 M のグリコール酸ナトリウム水溶液中で LSV 測定を行ったところ、還元電流が観測された。

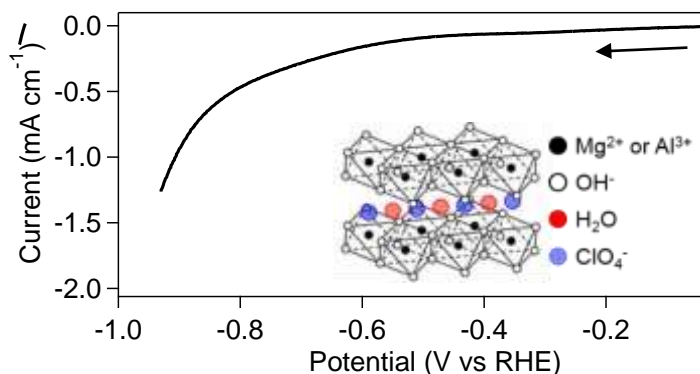


図 3. ClO-MA/TiO<sub>2</sub> 電極を用いた時の 2.5 M のグリコール酸ナトリウム水溶液中における電流－電圧曲線