



In-situ XAFS による酸化チタンでの酸素還元反応サイトの特定

才田隆広¹, 平野晶子¹, 丹羽悦子¹, 佐藤史彬¹
¹名城大学 理工学部

キーワード：酸化チタン, 酸素還元反応, 非白金系カソード触媒, 固体高分子形燃料電池

1. 背景と研究目的

近年, 固体高分子形燃料電池(PEFC)が低環境負荷のエネルギー源の1つとして注目を集めている。しかしながら, PEFC 用電極触媒には, 白金系触媒が使われており, 高コスト化の要因の1つとなっている。このため PEFC の広範な普及に向けて, 低コストかつ高耐久な電極触媒が望まれている。白金系触媒の代替材料として, 酸化物系非白金触媒が着目されている。なかでも酸化チタンは, 天然存在量も多く, 酸素欠損サイトを導入することで酸素還元反応(ORR)活性を示すことが知られている。現状では, 酸素欠損サイト近傍のチタン原子が活性サイトであると推測されているが, 明確な証拠は提示されていない。そこで本研究では, 酸化チタン上における ORR 活性サイトの特定を目指し, ORR 進行時における Ti *K* 吸収端近傍での in-situ XAFS 測定を行なった。

2. 実験内容

測定対象となる酸化チタン(石原産業, ST-01)は, 酸素欠損を導入するために還元剤とともに熱処理を行った。熱処理後もアナターゼ構造を維持しているが, 拡散反射 UV-vis より赤外領域を吸収することを確認している。この酸化チタンを $100 \mu\text{g cm}^{-2}$ となるように集電体に担持し, 対極にカーボンファイバー, 参照極に可逆水素電極を有する三極式セルに設置した。この時, 電解液は 0.1 M HClO_4 とした。In-situ XAFS 測定は, BL11S2 にて行い, Si(111)にて単色化した X 線を測定サンプルに斜入射し, 蛍光 X 線を 7 素子 SDD にて検出した。また, 約 25 min / スペクトルとなるような測定条件にて XANES スペクトルを得た。In-situ 測定は, ORR が進行している電位(0.4 V), ORR 開始電位付近(0.7 V), および ORR が進行しない電位(1.0 V)にてそれぞれ行った。

3. 結果および考察

Figure 1 に窒素中および酸素存在下における 0.4 V と 1.0 V で得られた XANES スペクトルを示す。電気化学測定において ORR 電流が明確に観察されている酸素存在下 0.4 V で得られたスペクトルは, 窒素中や 1.0 V で得られたスペクトルと一致した。XRD ピークから見積もった結晶子サイズは, 約 10 nm であったため, 粒子表面近傍に存在する Ti 原子量は少なく見積もって約 20% 以上であると予想される。このため, ORR 進行中においても反応が生じている表面近傍 Ti 原子数が少なく, XANES スペクトルに変化が無かった可能性が考えられる。加えて, 本実験で用いた酸化チタンの酸素欠損量が微量であるため, 活性サイト量が不十分であったことも考えられる。

本実験では, ORR 進行中に Ti 原子に酸素分子が吸着している様子は, 確認出来なかった。しかしながら, 表面原子数および活性サイト数が, 少なかったために XAFS 法では確認出来なかった可能性も否定できない。

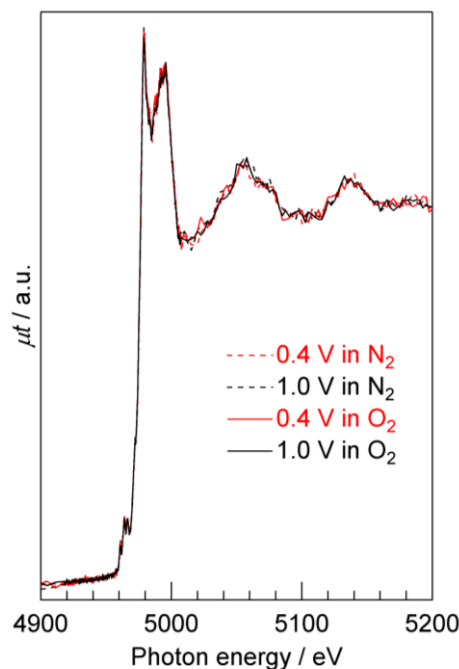


Fig. 1 酸化チタンにおける *K* 吸収端近傍の XANES スペクトル。