



単分子層電極の in-situ XAFS 測定に向けた検討①

才田隆広, 増山美優, 伊神遼平, 丹羽悦子
名城大学

キーワード：in-situ XAFS, 単分子層膜, 酸化物ナノシート

1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) において電極触媒上で生じる触媒反応を理解するために、古くからモデル電極法が使用されてきた。このモデル電極法では、真空蒸着やスパッタリングにより nm オーダーの薄膜電極を一般に作製する。薄膜電極を用いることで、系内の物質拡散因子を排除できるため、観測される電気化学的挙動と触媒反応を直結することが可能となる。一方で、測定対象である触媒が nm オーダーの薄膜となるため、X 線などを使った構造解析が困難となる。薄膜材料の構造解析を行うには、全反射条件に近いセットアップにて入射光を照射する必要がある。この際に電気化学測定との両立を図ると、電気化学的測定に不都合が生じたり、得られるスペクトルの質が低下したりする。そこで、我々は、モデル電極法による電気化学測定と XAFS 測定を両立した新たな in-situ XAFS セルの作製を目的としている。本研究では、酸化物からなる単分子層電極における全反射条件での XAFS 測定を試みた。

2. 実験内容

本実験は、BL11S2 にて実施した。入射光は、全反射条件にて照射した。検出方法として、先ずイオンチャンバーにて全反射光の検出を試みたが、S/N 比が悪く解析に耐えうるデータを得られなかった。そこで、検出器をイオンチャンバーから 7 素子 SDD に変更し、サンプルに対して鉛直方向に配置することでサンプル由来の蛍光 X 線を捕捉した。

本実験の測定サンプルとして、レピドクロサイト型の層状酸化チタンを層剥離した酸化チタンナノシート (TiO_2ns) を用いた。この TiO_2ns を Si 基板上に Layer by Layer 法で積層し、測定試料となる単分子膜を作製した。加えて、 TiO_2ns に還元処理を行ったサンプルも作製した。

3. 結果および考察

Fig.1 に本実験で得られた還元処理前後における XAFS スペクトルを示す。還元処理の有無に依らず、プレピークおよびホワイトラインが比較的明瞭に観察された。ただし、還元後のスペクトルは、S/N 比が低下していた。我々は、既に In-plane XRD から、還元処理を行うことで単分子膜の結晶性が低下することを確認している。このため、還元後のスペクトルの S/N 比が低下している理由として、単分子膜の結晶性の低下に起因すると考えている。また、この時の EXAFS 振動は、還元処理後では $k=7$ 以降はノイズが大きく、振動とノイズの判別が難しい状況であった (Fig.2)。しかしながら、還元処理前後で局所配位構造が異なることは判断できると考えている。

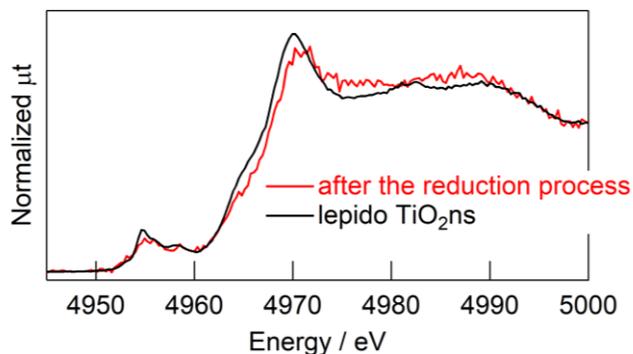


Fig.1 還元処理前後での XAFS スペクトル

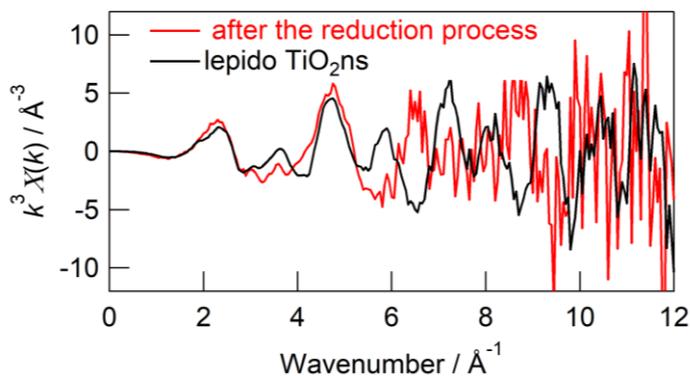


Fig.2 還元処理前後での EXAFS 振動