



単分子層電極の in-situ XAFS 測定に向けた検討②

才田 隆広, 増山 美優, 伊神 遼平, 丹羽 悦子
名城大学理工学部

キーワード：酸化チタンナノシート, 単分子層膜, EXAFS 解析

1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の非白金系酸化触媒として、酸素欠損サイトを有する酸化チタン系の酸化物が注目されている。この一方で、酸化物上で進行する酸素還元反応(ORR)の反応機構については未だ不明な点が多い。そこで我々は、酸化チタンナノシート(TiO_2ns)をモデル材料とした単分子層からなるモデル電極を作製し、ORR 進行時における局所配位構造や電子状態変化を捉えることで、反応機構の解明を目指している。しかしながら、単分子層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。また当然であるが、この際に電気化学測定との両立を図る必要がある。本研究の最終的な目標は、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。今回は、検出器の位置、測定サンプルの設置方法を決定し、単分子層の TiO_2ns の XAFS スペクトルを得ることに成功した。そこで本実験では、 TiO_2ns 単分子層電極の EXAFS 解析を試みた。

2. 実験内容

本実験は、BL11S2 にて実施した。入射光は、全反射条件から僅かに角度をつけ、蛍光収量が最大となるように照射した。また、検出器は 7 素子 SDD を使用し、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、所定の温度 (500°C , 800°C) にて還元処理を行った TiO_2ns も作製した。Figure 1 では、未還元の前を w/o Red と表記し、還元処理後の TiO_2ns を焼成温度にて表記する。

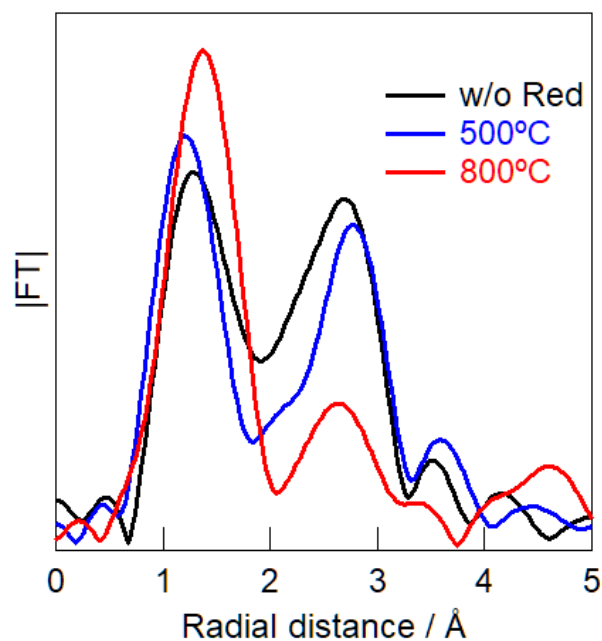


Fig.1 還元処理前後におけるフーリエ変換振幅

3. 結果および考察

還元処理前後における XANES スペクトルは、未還元の前と 500°C で還元した TiO_2ns は、ほぼ一致した。一方で、 800°C で還元処理を行った TiO_2ns は、他の 2 つのサンプルとは明らかに異なったスペクトルを示した。GI-XRD からの結果も加味すると、 800°C で還元処理を行った TiO_2ns は、アナターゼ構造に相転移していることが示唆された。

還元処理前後におけるフーリエ変換振幅を Fig. 1 に示す。ただし、Fig. 1 では k^3 で重み付けを行った EXAFS 振動に対して $k = 3-9$ の範囲でフーリエ変換を行っている。1 Å 付近に観察されるピークは、Ti-O 結合を示し、2.5 Å 付近にあるピークは、Ti-Ti 結合を示している。還元処理の温度が上昇すると、Ti-Ti 結合が減少し、Ti-O 結合が増加していることが確認される。また、EXAFS 解析の結果から、 500°C で還元を行った TiO_2ns は、未還元の前よりも Ti-Ti 結合が僅かに伸長し、Ti-O 結合が減少していることが示唆された。このため還元処理によって、 TiO_2ns の結晶構造が僅かに歪むと考えられる。