



単分子電極の局所配位構造

才田隆広^{1,2}, 増山美優², 舟橋奈央¹, 芹生遥奈¹
1名城大学理工学部, 2名城大学大学院理工学研究科

キーワード：酸化チタン, 非白金系触媒, 燃料電池

1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池用の非白金系酸化チタン触媒として、酸素欠損サイトを有する酸化チタン系酸化物が注目されている。この一方で、酸化チタン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。これまでに単分子モデル電極に対して、全反射条件に近いセットアップにて入射光を照射することで XAFS 測定を行ってきた。その結果、結晶構造の歪みと ORR 活性に関連性があることを確認した。そこで本実験では、酸化チタンの結晶構造の歪みと電子伝導性を同時に変化させる Nb をドーピングし、その影響について調査した。

2. 実験内容

本実験の測定サンプルとして、Nb をドーピングした酸化チタンナノシート($\text{Nb-TiO}_x\text{ns}$)および Nb ドーピングを行っていない酸化チタンナノシート(TiO_2ns)を用いた。この2種類の酸化チタンナノシートを Si 基板上に Layer by Layer 法にて積層し、測定試料となる単分子膜を作製した。また、2種類の酸化チタンナノシートが Si 基盤上に単分子層として積層していることを AFM により確認している。

XAFS 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。

3. 結果および考察

Figure 1 に $\text{Nb-TiO}_x\text{ns}$ 単分子電極および TiO_2ns 単分子電極の XANES スペクトルを示す。Ti を中心とする八面体の対称性に敏感な pre-peak 領域および White line が、Nb のドーピングにより変化していることが読み取れる。これは、Nb ドーピングにより結晶構造が変化したためと考えられる。また pre-peak 領域に着目すると、4.969 keV のピーク位置は $\text{Nb-TiO}_x\text{ns}$ と TiO_2ns で一致しているが、4.97 keV 以降では大きく異なっている。したがって、八面体の対称性も $\text{Nb-TiO}_x\text{ns}$ と TiO_2ns では異なると考えられる。

他方、 $\text{Nb-TiO}_x\text{ns}$ 単分子電極および TiO_2ns 単分子電極の ORR 活性に大きな違いは観察されなかった。このため、単純な異種金属ドーピングは ORR 活性に影響を与えてないと思われる。

$\text{Nb-TiO}_x\text{ns}$ 単分子電極に後処理を実施すると、大幅に ORR 活性が向上することを確認している。このため、今後は、後処理後の $\text{Nb-TiO}_x\text{ns}$ 単分子電極の局所配位構造についても調査を行う予定である。

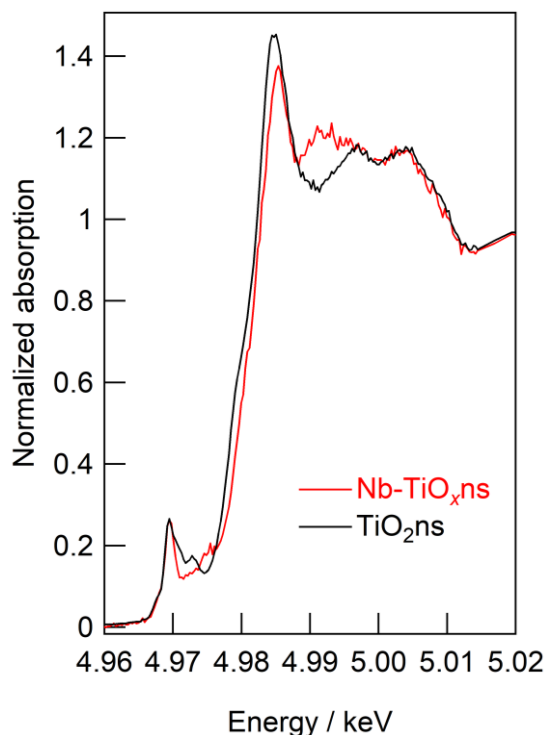


Fig.1 $\text{Nb-TiO}_x\text{ns}$ 単分子電極および TiO_2ns 単分子電極の XANES スペクトル。