



遷移金属ドーピングした酸化チタンナノシートの局所配位構造

才田隆広^{1,2}, 舟橋奈央¹, 増山美優²

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, Nb ドーピング, 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触媒として、酸素欠損サイトを有するチタン系酸化物が注目されている。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、酸素還元反応 (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 TiO_2ns からなる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。本実験では、 TiO_2ns に 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 Nb/Ti 比が 0, 1, 2 となるようにドーピングした TiO_2ns を用いた。合成した Nb ドーピング TiO_2ns を Si 基板上に Layer by Layer 法にて積層し、測定サンプルとなる単分子膜を作製した。また、Si 基板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 Nb ドーピング量を変化させた単分子電極の Ti K 端の XANES スペクトルを示す。4.96 keV 付近に観察されるプレピークから、Nb 原子のドーピングにより Ti 原子を中心とする八面体の対称性が変化していることが示唆された。一方で、Nb/Ti 比が 1 から 2 に増加してもプレピークは、変化しなかった。また、吸収端以降も、Nb/Ti = 1 のサンプルと Nb/Ti = 2 のサンプルは、殆ど同じスペクトルであった。対して、Nb/Ti = 0 のサンプルでは、4.98 keV 付近の波形が Nb ドーピングされたサンプルと大きく異なった。

Nb/Ti = 0 では、EXAFS 振動をフーリエ変換した動径分布関数も他の 2 つのサンプルと異なっていた。これは、Ti-Nb が存在しないことに起因する。また、XANES 領域とは異なり、Nb/Ti = 1 と 2 でも違いが観察された。これは、Nb のドーピング量が増加すると相対的に Ti 原子数が減少することに起因すると考えられるが、結論付けるためには今後詳細に解析を行う必要がある。

今回、XAFS 測定を行ったサンプルの ORR 活性は、僅かではあるが、Nb をドーピングした TiO_2ns の方が高かった。

一方で、Nb のドーピング量は、ORR 活性に対して大きな影響を与えなかった。

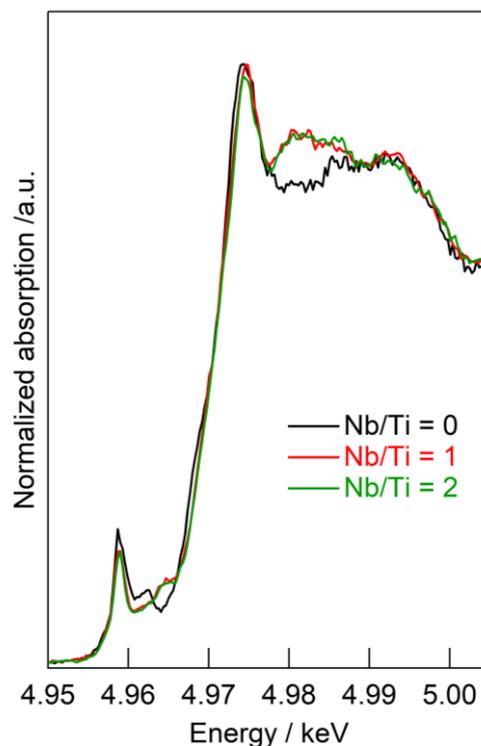


Fig.1 Nb ドーピング量の異なる Nb- TiO_2ns 単分子電極の XANES スペクトル。