



パラジウムドーパ酸化チタンの熱処理挙動の理解

富中 悟史

国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

キーワード：金属酸化物、構造解析、燃料電池、その場観察

1. 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池の酸素電極は、強酸性・強酸化性雰囲気であるため、ほとんどの材料が腐食してしまう。酸化チタンは、そのような雰囲気においても優れた耐久性を示す材料の1つであり、電極として導電性を付与するために Nb などのドーパが検討されてきた^[1,2]。さらに遷移元素によってはドーパすることで理想的な触媒活性を示す可能性も理論的に予測されている^[3]。本研究では、Pd ドープチタニアについて、ガス雰囲気が構造に与える影響について、本質的に理解することを目的としている。

2. 実験内容

湿式法で合成した Pd ドープチタニア粉末を窒化ホウ素とよく混合し、7 mm φ のペレットを 50 N/mm² 程度の低い圧力で形成し、あいち放射光 BL11S2 にて In situ フローセルを用いて、透過配置で X 線吸収分光測定を行った。O₂ ガスを 100 mL/min でフローさせて、200°C まで 17.4 °C/min で昇温し 5 分間の安定化を行った後に 10 分間の測定を繰り返した。N₂ ガスを 100 mL/min でフローさせて同様の測定を行い、再び O₂ ガスをフローさせて変化の可逆性を評価した。エネルギーを Athena プログラムを用いて Pd K edge (金属 Pd 箔) を 24350 eV に補正した。

3. 結果および考察

大気下室温で測定したサンプルの Pd は 2 価で存在しており、N₂ ガスに切り替えることで低価数側にわずかにシフトする結果が得られた。N₂ ガス中で 200°C のアニールにおいて目視で確認した色の変化は、Pd の価数変化に起因すると言える。この変化は O₂ ガスに切り替えることで可逆的に変化が見られた。一方で Ti の価数は系統的な変化は見られなかった。

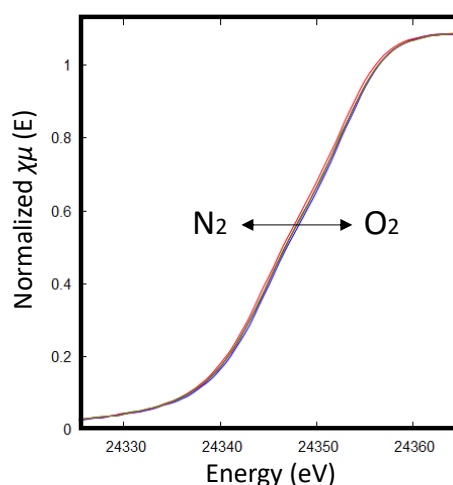


Fig.1 In situ Pd-K edge XANES of Pd-doped TiO₂ annealed under hydrogen atmosphere.

4. 参考文献

- [1] S. Tominaka, A. Ishihara, T. Nagai, K. I. Ota, Noncrystalline Titanium Oxide Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction Reactions. ACS Omega. 2, 5209–5214 (2017).
- [2] A. Ishihara, C. Wu, T. Nagai, K. Ohara, K. Nakada, K. Matsuzawa, T. Napporn, M. Arao, Y. Kuroda, S. Tominaka, S. Mitsushima, H. Imai, K. ichiro Ota, Factors affecting oxygen reduction activity of Nb₂O₅-doped TiO₂ using carbon nanotubes as support in acidic solution. Electrochim. Acta. 283, 1779–1788 (2018).
- [3] Yamamoto, S. Kasamatsu, O. Sugino, Scaling Relation of Oxygen Reduction Reaction Intermediates at Defective TiO₂ Surfaces. J. Phys. Chem. C. 123, 19486–19492 (2019).