



結晶構造が異なる酸化チタン単層膜の局所配位構造

川崎 遥平, 新美 愛里紗, 才田 隆広
名城大学

キーワード：酸化チタン, 単層膜, 斜入射 XAFS

1. 背景と研究目的

燃料電池カソードにおける非白金系酸化物触媒として、異種金属ドーパド酸化チタンが注目されている。この酸化チタンにおける反応サイトとして構造歪みと酸素欠損サイトの2つが提案されているが、未だ特定には至っていない。そこで、我々は、酸化物ナノシートからなるモデル電極を用いることで、反応サイトの特定を目指している。これまでの研究結果から、構造歪みよりも酸素欠損サイトの導入が触媒活性に強く影響を与えることを見出しているが、局所配位構造の詳細な評価が行えていない。そこで本研究では、複数種類の酸化チタンナノシートからなる単層膜の局所配位構造の検討を行った。

2. 実験内容

固相法により結晶構造が異なる酸化チタンナノシートを合成し、Layer by Layer 法により Si 基板上に単層膜を作製した。これら局所配位構造が異なると予想されるサンプル名をそれぞれ $\text{TiO}_2\text{ns-A}$ 、 $\text{TiO}_2\text{ns-B}$ 、 $\text{TiO}_2\text{ns-C}$ とした。XAFS 測定は、BL11S2 において Ti K-吸収端付近のエネルギーにて実施した。また、EXAFS 解析に耐える蛍光収量を得るために、入射 X 線を基板に対して 0.5° の角度で入射し、蛍光 X 線を 7 素子 SDD にて捕捉した。この時、検出器を測定サンプル表面にできる限り近づけた。EXAFS 領域まで含む測定時間は、1 スペクトル当たり約 1 時間とした。ただし、参照サンプルは透過法による QXAFS で測定を行った。

3. 結果および考察

図 1 に今回測定したサンプルの XANES スペクトルを示す。比較のためアナターゼ構造及びルチル構造の酸化チタンの XANES スペクトルを点線で示す。まず、pre-peak に着目すると、単層膜ではアナターゼ及びルチル構造とはピーク位置が異なった。このため、作製した単層膜は、いずれもアナターゼ及びルチル構造とは異なる配位構造であると考えられる。また、作製した単層膜同士においても、ピークの数や位置、強度などが異なるため、単分子膜間でも配位構造が僅かに異なると予想される。一方で、XANES 領域では、どの単分子層もアナターゼ構造の酸化チタンの XANES スペクトルと類似していた。ただし、edge-jump の中心値は、アナターゼ及びルチル構造の酸化チタンよりも低エネルギー側にシフトしていた。

今回の作製した単分子膜は、Si 基板上への被覆率が低かったために得られたスペクトルの S/N 比が低かった。したがって、EXAFS 解析を行うにはもう少しスペクトルの質を向上させる必要がある。今後、Si 基板上への単分子膜の被覆率を向上させ、再度 XAFS 測定を行う。

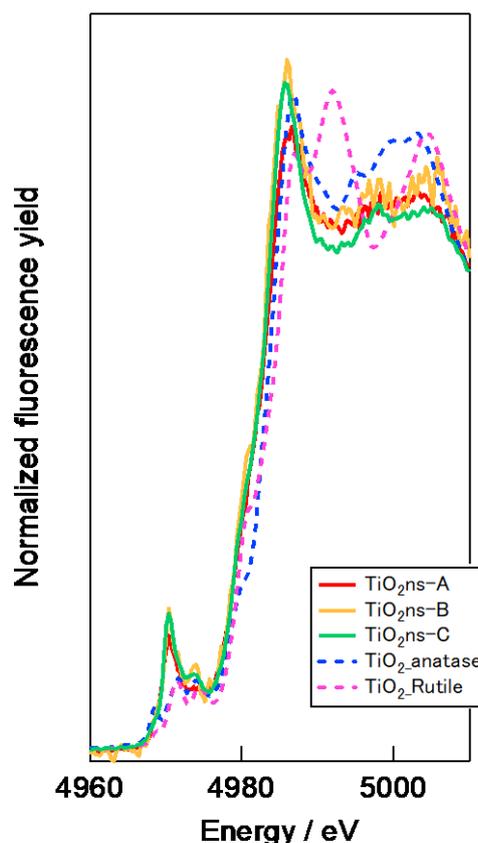


図1 各サンプルの XANES スペクトル