



各種酸化チタン単層膜における局所配位構造の調査

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

燃料電池用カソードにおける非白金系酸化物触媒として、酸化チタン系触媒が注目されている。この酸化チタン系触媒における反応サイトとして、 TiO_2 の構造歪みと酸素欠損サイトの2つが提案されている。しかし、未だ特定には至っていない。この要因として、系が複雑となる実触媒による評価が主流であることが挙げられる。そこで、我々は、酸化チタンナノシートからなる単層膜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、結晶構造が異なる複数種類の酸化チタンナノシートからなる単層膜を作製し、そ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 TiO_2 -A、 TiO_2 -B、 TiO_2 -C、 TiO_2 -D とした。また、これらのサンプルに 600°C 、 Ar/H_2 流通下にて還元処理を行った。還元処理を行ったサンプルは、それぞれ Red_ TiO_2 -A、Red_ TiO_2 -B、Red_ TiO_2 -C、Red_ TiO_2 -D とした。XAFS 測定は、BL5S1 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。

3. 結果および考察

図 1 に本実験にて得られた 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 スペクトルも点線で図示した。いずれの単層膜においても pre-peak の位置が、アナターゼ及びルチル構造とは異なった。作製した単層膜同士は結晶構造が異なるため、当然、pre-peak の強度および位置が異なった。ただし、単層膜同士による違いは小さかった。このため、還元処理を行っても相転移が生じるほどの大きな構造変化は起きないと考えられる。一方で、作製した単層膜のスペクトルにおける 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。このため、還元処理の有無に関わらず、単層膜の Ti 価数は 4 価よりも僅かに低いと予想される。単層膜の White line 近傍は、還元処理の有無や結晶構造により変化が確認され、どちらかというアナターゼ構造に類似していた。

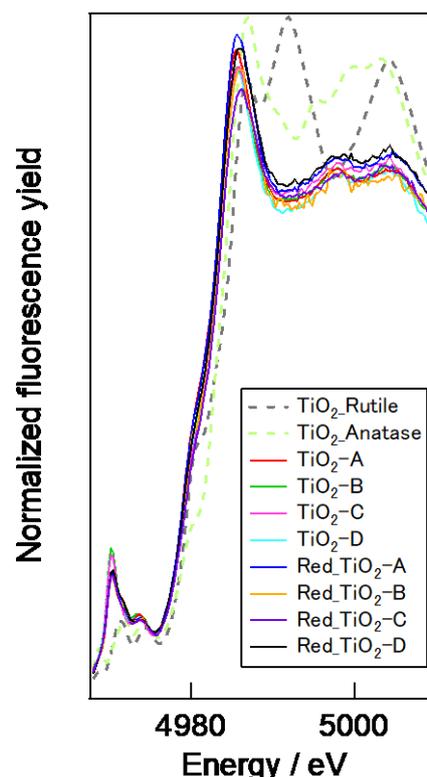


図 1 各サンプルの XANES スペクトル