

# 貴金属ナノ粒子による TiO<sub>2</sub> 薄膜の半導体特性変調と電子移動機構の定量評価

## Semiconductor Property Modulation and Quantitative Evaluation of Electron Transition Mechanisms in TiO<sub>2</sub> Thin Films via Noble Metal Nanoparticle Deposition

田中 智之<sup>\*1</sup>、永井 崇昭<sup>\*2</sup>、松澤 幸一<sup>\*3</sup>、門田 隆二<sup>\*2</sup>、石原 顕光<sup>\*2</sup>

Tomoyuki Tanaka<sup>\*1</sup>、Takaaki Nagai<sup>\*2</sup>、Koichi Matsuzawa<sup>\*3</sup>、Ryuji Monden<sup>\*2</sup>、Akimitsu Ishihara<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup>横浜国立大学大学院 理工学府

Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University

<sup>\*2</sup>横浜国立大学 先端科学高等研究院

Institute of Advanced Science, Yokohama National University

<sup>\*3</sup>横浜国立大学大学院 工学研究院

Faculty of Engineering, Yokohama National University

**概要：**固体高分子形燃料電池は、水素社会の基盤技術として期待されている。特に、酸素還元反応（ORR）が進行する空気極においては、長期耐久性と ORR 理論平衡電位から反応が進行する電極触媒の開発が求められている。近年、炭素系担体の代替材料として酸化物が注目されているが、酸化物担体と貴金属ナノ粒子間の電子的相互作用に関して、酸化物の半導体特性に基づく検討は十分ではない。本研究では、原子層堆積法とアークプラズマ蒸着法によりナノスケールで精密に界面を制御した薄膜モデル電極を作製し、貴金属粒子の蒸着が酸化物の電子特性に与える影響を検討した。その結果、インピーダンス測定により、貴金属粒子の蒸着によって界面のバンド構造が変調され、粒子の蒸着量の増加に伴い、TiO<sub>2</sub>/ 貴金属ナノ粒子界面における電子移動はトンネル電子透過が支配的となる電子移動経路を経由することが示唆された。さらに、サイクリックボルタモグラムから電子移動経路の変化を定量的に評価可能であることが示された。これらの知見は、貴金属触媒用酸化物担体の柔軟な設計を可能とし、高耐久・高活性なカソード触媒の創出に資する。

**Abstract :** Polymer electrolyte fuel cells are a key technology for a hydrogen-powered society. In particular, the development of cathode catalysts that simultaneously exhibit long-term durability and enable the oxygen reduction reaction to proceed near the theoretical potential are highly required. Recently, oxides have attracted attention as alternative supports to carbon-based material. However, investigations into the electronic interactions between oxide supports and noble metal nanoparticles, especially from the viewpoint of the semiconductor properties of oxides, remain insufficient. In this study, thin-film model electrodes with precisely controlled oxide-metal interfaces were fabricated using atomic layer deposition and arc plasma deposition methods. Gold and platinum nanoparticles were deposited on TiO<sub>2</sub> to systematically investigate how noble metal loading influences the electronic properties of the oxide. Impedance measurements revealed that the deposition of Au and Pt nanoparticles modulated the interfacial band structure, and that as the amount of deposited nanoparticles increased, electron transport across the TiO<sub>2</sub>/noble metal interface became dominated by quantum tunneling. Furthermore, cyclic voltammetry demonstrated that changes in the electron transfer pathways could be quantitatively evaluated. These findings provide new insights into the design of oxide supports for noble metal catalysts and contribute to the development of cathode catalysts with both high durability and high activity.

**Key Words :** Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), Oxygen Reduction Reaction (ORR), Metal Oxide supports, Thin film model catalyst, Noble metal-oxide support interaction, Atomic Layer Deposition (ALD), Arc Plasma Deposition (APD), TiO<sub>2</sub> thin film

## 1. はじめに

固体高分子形燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) は、エネルギー変換効率が高く、発電時の環境への負荷が小さいことから、家庭用コージェネレーションシステムから燃料電池自動車用の電源まで幅広く普及している。近年では、大型商用モビリティ (HDV: Heavy Duty Vehicle) 用の駆動電源として期待されている。これらの商用車は、電気自動車では対応が困難な長距離輸送や高い稼働率が要求される用途での運用が想定される。そのため、HDV への適用には、発電システムとして高発電効率と高耐久性の両立が求められる。現在の PEFC の発電効率は、カソード側で進行する酸素還元反応 (ORR: Oxygen Reduction Reaction) によって制限されており、その大きな過電圧が効率低下の主要因となっている。

現行の白金合金系担持カーボン触媒では、ORR の進行する 0.7~1.0 V vs. 可逆水素電極 (RHE: Reversible Hydrogen Electrode、単セルでは燃料極の電位に相当) 以上の高電位域において、白金粒子表面が酸化され、還元状態の白金粒子表面で進行する ORR が抑制されている。その結果、ORR の理論平衡電位である 1.23 V vs. RHE に対して、実際の触媒では、ORR 開始電位は 1.0 V vs. RHE 付近にとどまっている。また、炭素系担体は開回路電位付近の高電位において著しく酸化が促進されるため、担体自体の腐食<sup>1)</sup>による触媒粒子の脱落及び粒子同士の凝集<sup>2), 3)</sup>、さらに触媒粒子までの電子伝導パスの遮断により、電気化学的に有効な触媒活性点が減少する。これらが、現行の PEFC が、十分な耐久性を持たない本質的な要因となっている。

このような現状を背景に、酸化物を触媒担体として用いる方策が提案されている<sup>4)</sup>。これは、担体自体の耐腐食性を向上させるだけでなく、貴金属ナノ粒子と酸化物担体との接触に伴い誘起される強い金属-担体相互作用 (SMSI: Strong Metal-Support Interaction) を用いた接触界面の電子状態制御により、高電位域においても貴金属粒子を還元状態に維持できることが期待される。しかし一般に、酸化物は比較的大きなバンドギャップを持つバンド構造であり、バンドギャップ内に酸化物内電子の電気化学ポテンシャルが位置する半導体であるため、異なる電子の電気化学ポテンシャルを持つ材料との接触によって酸化物側界面にショットキー障壁が形成される可能性がある。この障壁は、界面における酸化物担体から触媒粒子表面への電子供給を阻害することになり、見かけの触媒活性の著しい低下を引き起こす。一方、SMSI に関しては、これまでに分光法による解析を通じて、その電子移動の方向性や電子の局在性

については明らかにされつつある<sup>5)</sup>が、根本的なメカニズムや制御因子に関する解明は十分ではない。

このため、SMSI により誘起される電子的相互作用を PEFC カソード触媒設計に応用するには、相互作用に伴う電子移動の方向性を規定する制御因子やその詳細なメカニズムの解明に加え、酸化物担体のバンド構造やショットキー障壁形成といった半導体としての電子特性を考慮した設計指針の体系的な構築が求められる。

本研究では、酸化物担体と貴金属ナノ粒子界面における電子的相互作用の解明を目的とし、実触媒の構造・機能の本質を抽出した薄膜モデル電極の作製を試みた。すなわち、電子伝導体であるグラッシーカーボン (GC: Glassy Carbon) 板を基板に用い、その上に酸化物薄膜を、膜厚をナノレベルで正確に制御して成膜し、完全に GC を被覆した。さらにその酸化物薄膜上に触媒ナノ粒子を蒸着させた。これで、実触媒における酸化物担体と貴金属ナノ粒子界面をモデル化できると考えた。本研究では、酸化物の膜厚は固定し、その上に蒸着させる貴金属ナノ粒子の蒸着密度を変化させて、その電気化学特性の変化を調べることとした。

モデル電極の酸化物には TiO<sub>2</sub> を選択した。TiO<sub>2</sub> は 3.0~3.2 eV 程度のバンドギャップ<sup>6)</sup>を持つために、UV 光の照射によりバンドギャップに対応した電荷キャリアを生成できる。このため、光触媒の分野において、TiO<sub>2</sub> の半導体特性を踏まえた光触媒に関連した各種反応の反応機構について詳細な検討が行われてきた<sup>7)</sup>。一方、PEFC への応用としては、異種元素として Nb を固溶した TiO<sub>2</sub> が酸化物担体として研究されている<sup>8)</sup>。このように TiO<sub>2</sub> は長年にわたり、様々な分野においてその物性が詳細に解明されているため、貴金属ナノ粒子担持の影響も理解しやすいと考えて、本研究では酸化物として TiO<sub>2</sub> を選択した。

酸化物薄膜の成膜は、サブナノオーダーで精密に膜厚の制御が可能な原子層堆積 (ALD: Atomic Layer Deposition) 法を用いた。一方、貴金属粒子の蒸着には、ナノ粒子を形成及び均一分散蒸着し易いアークプラズマ蒸着法 (APD: Arc Plasma Deposition) を用いた。なお、貴金属元素には、酸性溶液中での電気化学測定時におけるナノ粒子の安定性を考慮して、金 (Au) 及び白金 (Pt) を選択した。

## 2. 実験方法

### 2.1 薄膜モデル電極の作製

基板には、GC 板 (10 × 10 × 1 mm、日清紡ケミカル製) を用いた。まず、基板表面の洗浄及び平滑化のため鏡面研磨を行った。さらに、ALD での酸化物の蒸着には、水酸基

などの表面官能基が必要であるため、真空プラズマ処理を30 s 行った。TiO<sub>2</sub>の成膜にはALD (ANRIC Technology社製、AT-400)を用いた。ALDは前駆体にテトラキス(ジメチルアミノ)チタン(TDMAT)を、酸化剤に水蒸気を用いて、成膜時の基板加熱温度は180℃とした。キャリアガスには純窒素(99.99995%以上)を用いて、圧力は約25~26 Paになるように流量を57~59 sccmに調節し、パージ時間は0.8 sとした。TiO<sub>2</sub>の膜厚はサイクル数により制御した。成膜レートは、別にSi基板上に成膜した試料を分光エリプソメトリー測定により膜厚を算出したところ0.05 nm cycles<sup>-1</sup>であった。TiO<sub>2</sub>の膜厚は、5 nm以下の膜厚において起こるトンネル効果と実触媒のスケールにおける酸化物の絶縁性を考慮するために10 nmとした。すなわち、ALDの蒸着サイクル数は200である。

貴金属の蒸着にはAPD(有限会社湘南技研製、アークプラズマ蒸着装置)を用いた。貴金属ターゲットには、Pt及びAuターゲットを用いて、放電電圧を100 V、放電容量を1800 μFに設定し、蒸着雰囲気(2.0 × 10<sup>-4</sup> Pa以下)にて、基板加熱を行わず蒸着した。Pt及びAuの蒸着量はAPDパルスショット数により制御した。パルスショット数を1、3、5、7、10、15、20、200(200はAuのみ)と変化させ、貴金属の蒸着量が異なる薄膜モデル電極を作製した。なお、単位電極面積当たりのPt蒸着量はICPを用いて定量した。

## 2.2 電気化学測定法

電気化学測定には三電極式セルとポテンシオスタット(Biologic社製、SP-150)を用いた。電解液には、0.5 M硫酸水溶液を使用し、測定温度30 ± 0.5℃にて実施した。対極はGCロッドを、参照極は可逆水素電極(RHE)とした。作用極は薄膜モデル電極をクリップで固定し、電極表面の一部を高分子樹脂により被覆することで電極の有効幾何表面積の規格を行った。Cyclic voltammetryは、N<sub>2</sub>雰囲気中にて、走査速度を50 mV s<sup>-1</sup>、電位幅0.05~1.2 Vの測定条件にて実施した。交流インピーダンス測定は、N<sub>2</sub>雰囲気中、交流周波数1 kHz、振幅10 mV、電位幅-0.2~1.2 Vの測定条件にて高電位側より測定を実施した。酸化物の半導体特性を示すフラットバンド電位( $E_{FB}$ )及びドナー密度( $N_d$ )は、交流インピーダンス測定により得られた微分容量( $C_{sc}$ )から作成したMott-Schottkyプロットより算出した。

25℃での標準水素電極(SHE)における0 V vs. SHEの真空準位に対する電子のエネルギー準位は-4.44 eVに対応する。一方、本研究で用いた0.5 M硫酸水溶液のpHは1.1なので、この溶液でのRHE基準は、SHE基準に対し

て0.065 V低くなる。本稿では、電極電位を電極内電子の電気化学ポテンシャルに対応すると考える。その場合、0.5 M硫酸中での水素電極反応(HER)及び酸素電極反応(OER)の25℃での標準電極電位-0.065 V(0.000 - 0.065)及び1.165 V(= 1.230 - 0.065)に対応する電子のエネルギー準位はそれぞれ-4.38 eV及び-5.61 eVに対応する。後述するエネルギーバンド構造の模式図は、0.5 M硫酸中における電子のエネルギー準位を示すこととし、HER及びOERの準位をそれぞれ $\epsilon_{HER}$ 及び $\epsilon_{OER}$ として表す。また、求めた $E_{FB}$ や水素吸着反応電位、酸化物形成電位も、0.5 M硫酸中での値に変換して示した。

水素吸着電荷量( $Q_H$ )及び酸化物生成電荷量( $Q_{ox}$ )を、それぞれCyclic voltammogram(CV)中の0.05~0.4 V vs. RHE(カソード走引側)及び0.7~1.2 V vs. RHE(アノード走引側)の電位範囲における電流値を積分し求めた。 $Q_H$ 及び $Q_{ox}$ の意味は本文中で述べる。ORR活性評価は、ORR電流密度( $i_{ORR}$ )を幾何学面積で規格し、N<sub>2</sub>及びO<sub>2</sub>雰囲気中において、走査速度5 mV s<sup>-1</sup>、電位幅0.05~1.2 VのCyclic voltammetryから得た反応電流の差電流( $i_{O_2} - i_{N_2}$ )より算出した。

## 2.3 薄膜モデル電極の断面形態観察

薄膜モデル電極の積層構造を観察するため、断面TEM観察を実施した。試料はSi単結晶を基板とし、ALDでTiO<sub>2</sub>を10 nm成膜した後、その上からPtを3ショット蒸着した。これをエポキシ樹脂で固め、イオンスライサー(日本電子製、IB-09060)を用いて厚み100 nm程度の断片を切り出し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 薄膜モデル電極のキャラクタリゼーション

図1に、Si基板上にALDを用いてTiO<sub>2</sub>を10 nm成膜し、APDによりPtを3ショット蒸着したモデル電極の(a)低倍率及び(b)高倍率における断面TEM像を示した。図7(a)より、TiO<sub>2</sub>は膜厚約10 nmで均一に成膜されており、Ptはナノ粒子を形成していた。さらに、図7(b)より、TiO<sub>2</sub>には格子縞が観察されなかった。これより、TiO<sub>2</sub>がアモルファスであることが示唆された。また、PtはTiO<sub>2</sub>表面に約2 nmのナノ粒子を形成しており、一部の粒子は、TiO<sub>2</sub>表面から数nm下の領域に部分的に埋没している様子が観察された。これは、APDの高いPtの蒸着エネルギーにより、PtがTiO<sub>2</sub>表面へ部分的に食い込むよ

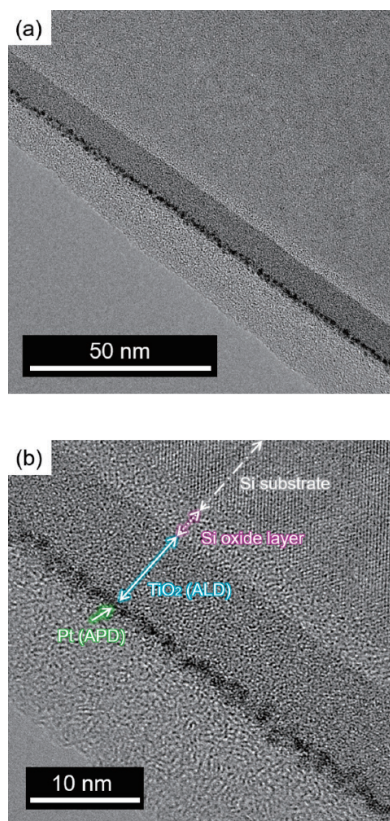


図1 薄膜モデル電極 (APD Pt (3 shots)/ALD TiO<sub>2</sub> (10 nm)/Si 基板)の断面TEM像：観察視野倍率 (a) 200 k及び (b) 600 k  
 Fig. 1 TEM images of thin film electrode (APD Pt (3 shots)/ALD TiO<sub>2</sub> (10 nm)/Si substrate : observation field magnification (a) 200 k and (b) 600 k.

うに堆積したためと考えられる。しかし、Pt 粒子のわずかな埋没は観察されたが、Si 基板へ直接接触しておらず、Pt ナノ粒子/TiO<sub>2</sub>/Si 基板の積層構造が全体として均一に形成されている。

### 3.2 ALD 法を用いて成膜した TiO<sub>2</sub> 薄膜が持つ電気化学特性

図2 にALDを用いてTiO<sub>2</sub>を10nm成膜した電極 (TiO<sub>2</sub> (10nm)/GC) の交流インピーダンス測定より得た微分容量から作成したMott-Schottkyプロットを示した。図中の赤色の破線はMott-Schottkyプロットの直線近似である。TiO<sub>2</sub> (10nm)/GCの $E_{FB}$ はRHE基準において-0.012 V (SHE基準で-0.077 V、電子のエネルギー単位としては-4.36 eVに相当)であった。

一般に、n型半導体が酸化還元対を有する電解液と接触すると、半導体と酸化還元対に関与する電子の電気化学ポテンシャルが等しくなる過程で半導体と電解液接触界面の半導体側内部に静電ポテンシャルの不均一化による空乏層が形成される。つまり、半導体内部に電位勾配が生じる<sup>9),10)</sup>。Mott-Schottky解析は、電極への吸着物質及び欠

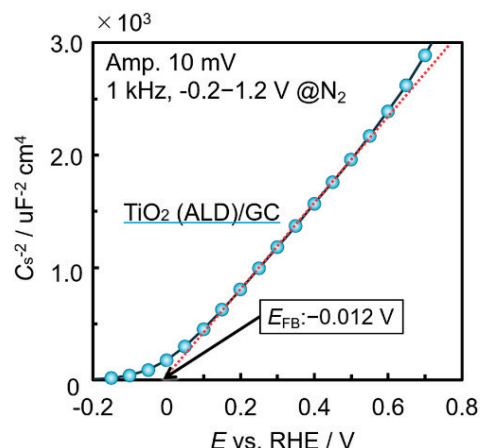


図2 TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GCのMott-Schottkyプロット (N<sub>2</sub>雰囲気中、0.5 M硫酸水溶液、電位幅-0.2 ~ 1.2 V、振幅10 mV、交流周波数1 kHzにて測定)  
 Fig. 2 Mott-Schottky plots of TiO<sub>2</sub> thin film electrode (Thickness: 10 nm) and in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using impedance measurement with 1 kHz.

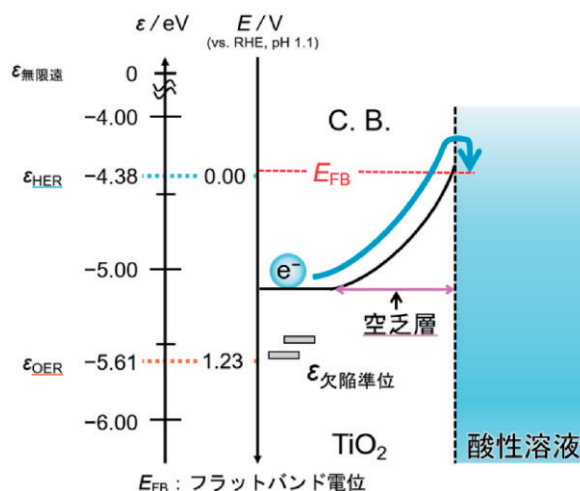


図3 TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GCの0.8 V vs. RHEにおけるTiO<sub>2</sub>/電解液界面のエネルギーバンド構造の模式図  
 Fig. 3 Energy band diagram of the TiO<sub>2</sub>/electrolyte interface at 0.8 V vs. RHE.

陥により形成される界面単位密度が低い場合において、半導体側内部の電位勾配が消失し、半導体内部のバンドが平坦化する条件 (フラットバンド状態) における電極電位 ( $E_{FB}$ ) を求める手法である<sup>11)</sup>。そのため、 $E_{FB}$  よりも貴な電極電位において、その電極電位と  $E_{FB}$  の差が電子移動に対するエネルギー障壁となる。TiO<sub>2</sub> (10nm)/GC の場合、 $E_{FB}$  が -0.012 V vs. RHE (-4.36 eV) であることから、電極電位がそれよりも高電位な場合にショットキー障壁が生じることになる。図3に電極電位0.8 V vs. RHE (-5.18 eV) としたときの、TiO<sub>2</sub> (10nm)/GCにおける酸化物 (TiO<sub>2</sub>) / 電解液界面のエネルギーバンド構造図を模式的に示した。このとき、TiO<sub>2</sub> 内部に電極電位と  $E_{FB}$  の差

(0.82eV) に相当するエネルギー障壁が形成されている。TiO<sub>2</sub> から Helmholtz 層へ電子を移動させるためには、この障壁を超える必要があるため、TiO<sub>2</sub> から Helmholtz 層への電子供給は著しく抑制される。

一方、Nb を 0.5 wt.% 固溶させた単結晶ルチル TiO<sub>2</sub> (100) のドナー濃度  $N_d$  は  $9.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であり、 $E_{\text{FB}}$  は  $-0.053 \text{ V vs. RHE}$  (0.1 M 過塩素酸、 $\text{pH} = 1.1$ ) ( $-4.32 \text{ eV}$ ) と報告されている<sup>12)</sup>。TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GC の  $E_{\text{FB}}$  が単結晶ルチル TiO<sub>2</sub> (100) と比較し約 40 mV 貴な電位を示した。この差は TiO<sub>2</sub> の物性の違いであり、興味深い、ここでは深く議論しない。ここでは、TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GC は、単結晶ルチル TiO<sub>2</sub> (100) に近い  $E_{\text{FB}}$  を示し、典型的な n 型半導体特性を持つことが重要である。

空乏層容量  $C_{\text{Scl}}$  と電極電位  $E$  の関係式 (1) 式から求めた TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GC の  $N_d$  は、 $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であった。算出にはアナターゼ TiO<sub>2</sub> の誘電率  $\epsilon$  が必要である。 $\epsilon$  として 10~60 が報告<sup>13), 14)</sup> されているが本研究では、中央値に近い値として 40 を用いた。本研究と同じく成膜温度 180 °C 付近の成膜条件にて、ALD を用いて Si 基板上に成膜した TiO<sub>2</sub> はアモルファスであり、 $N_d$  が約  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度と報告されている<sup>15)~17)</sup>。本研究で作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の  $N_d$  は報告と同じオーダーであり、妥当であると判断した。

一方で、Nb を 0.5 wt.% 固溶した単結晶ルチル TiO<sub>2</sub> (100) の  $N_d$  は  $9.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  である<sup>12)</sup>。ALD で成膜した TiO<sub>2</sub> はアモルファスであるために、Nb を 0.5 wt.% 固溶した単結晶ルチル TiO<sub>2</sub> (100) と比較し  $N_d$  が高いと考えられる。つまり、ALD 法で成膜した TiO<sub>2</sub> 膜は構造欠陥により  $N_d$  が大きいことが予想される。

$$\frac{1}{C_{\text{Scl}}^2} = \left( \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_d} \right) \left( E - E_{\text{FB}} - \frac{kT}{q} \right) \quad (1)$$

- $E$  : 電極電位
- $E_{\text{FB}}$  : フラットバンド電位
- $C_s$  : 半導体電極の空乏層における微分容量
- $q$  : 電気素量
- $N_d$  : ドナー密度
- $k_B$  : ボルツマン定数
- $T$  : 熱力学温度
- $\epsilon, \epsilon_0$  : 真空及び半導体の比誘電率

図 4 にポワソン方程式より導出した (2) 式より求めた TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GC と電解液の接触界面に形成される空乏層の厚み ( $d_{\text{Scl}}$ ) の電位依存性を示した。 $E_{\text{FB}}$  及び  $N_d$  には、Mott-Schottky プロットより求めた値を使用し、 $\epsilon$  は 40 とした。 $E_{\text{FB}}$  では  $d_{\text{Scl}} = 0$  であり、電極電位が貴な電位へ

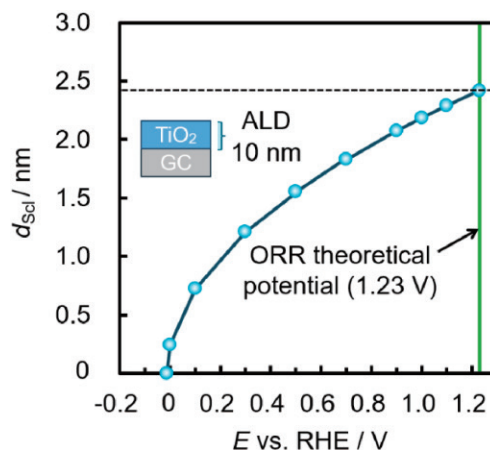


図 4 TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GC の空乏層厚さの電極電位依存性  
Fig. 4 Potential dependence of the depletion layer thickness in a TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GC.

走査されるにしたがって、 $d_{\text{Scl}}$  は増加し、1.23 V vs. RHE (OER 理論電位) における  $d_{\text{Scl}}$  は約 2.4 nm であった。一方、単結晶ルチル TiO<sub>2</sub> ( $E_{\text{FB}} = -0.053 \text{ V vs. RHE}$  (0.1 M 過塩素酸、 $\text{pH} = 1.1$ ),  $N_d = 9.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) の場合、1.23 V vs. RHE における  $d_{\text{Scl}}$  は 3.8 nm と見積もられる。なお、ルチル TiO<sub>2</sub> の誘電率  $\epsilon$  には、電界 = 0 V におけるルチル TiO<sub>2</sub> (100) 及び (110) の比誘電率である 89<sup>18)</sup> を用いた。したがって、本研究で作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜は、単結晶ルチル TiO<sub>2</sub> と同様に、TiO<sub>2</sub>/電解液界面の TiO<sub>2</sub> 側内部に数 nm という極めて薄い空乏層が形成されていると推察される。形成される空乏層は非常に薄いため、トンネル電子透過が起こりそうであるが、後述のように、CV における電気化学的な挙動から、この程度の厚さの空乏層でも、高電位域において電子移動を大幅に抑制すると推定される。

$$d_{\text{Scl}} = \left[ \frac{2\epsilon\epsilon_0(E-E_{\text{FB}})}{qN_d} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

- $d_{\text{Scl}}$  : 空乏層の厚み
- $E$  : 電極電位
- $E_{\text{FB}}$  : フラットバンド電位
- $q$  : 電気素量
- $N_d$  : ドナー密度
- $\epsilon, \epsilon_0$  : 真空及び半導体の比誘電率

図 5 に N<sub>2</sub> 雰囲気、0.5 M 硫酸水溶液中における TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GC の定常状態における CV を示した。比較として GC 基板のみの結果も示した。なお、図中の破線は TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GC の  $E_{\text{FB}}$  を示す。走査電位が  $E_{\text{FB}}$  よりも貴な電位域の場合、TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GC の電流密度は抑制され、TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GC の電流密度は GC 基板よりも小さくなっ

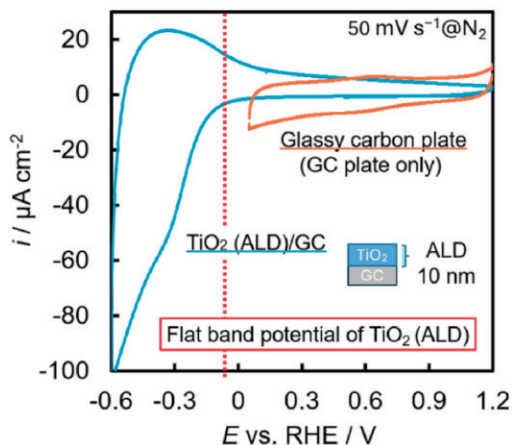


図5 TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GC及びGC板のCVプロファイル (N<sub>2</sub>雰囲気中、0.5 M硫酸水溶液、電位走査範囲0.05 ~ 1.2 V、走査速度50 mV s<sup>-1</sup>、測定温度30 °C)  
Fig. 5 Cyclic voltammograms of TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GC and GC plate in N<sub>2</sub>-saturated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 30 °C with a scan rate 50 mV s<sup>-1</sup>.

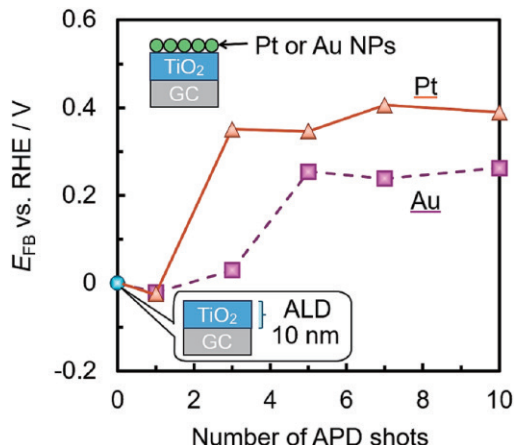


図6 Au及びPt蒸着量 (APDショット数) に対するAu/TiO<sub>2</sub> (ALD)/GC及びPt/TiO<sub>2</sub> (ALD)/GCのMott-Schottkyプロットより求めたE<sub>FB</sub>の推移 (N<sub>2</sub>雰囲気中、0.5 M硫酸水溶液、30 °C)  
Fig. 6 Flat band potentials of Au/TiO<sub>2</sub> (ALD)/GC and Pt/TiO<sub>2</sub> (ALD)/GC electrodes determined from Mott-Schottky plots as a function of APD shot number in N<sub>2</sub>-saturated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 30 °C.

た。一方、走査電位がE<sub>FB</sub>に近い電位領域において、TiO<sub>2</sub> (10nm)/GCの電流密度は増大した。これがCVに現れる、TiO<sub>2</sub>が示すn型半導体特性である。さらに、走査電位が-0.2V vs. RHEよりも卑な電位域では、酸化電流に比べ還元電流が大きく、基準線に対し非対称的な電流応答が観察された。これは、E<sub>FB</sub>よりも卑な電位域において、TiO<sub>2</sub>/電解液接触界面のTiO<sub>2</sub>側内部に形成されたエネルギー障壁が消失した結果、TiO<sub>2</sub>格子内部へのH<sup>+</sup>挿入/脱離に伴うTi<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup>の酸化還元電流が観察されていると考えられる<sup>19)</sup>。

### 3.3 TiO<sub>2</sub>表面へのAu及びPt蒸着による半導体的電子物性の変調

図6に、TiO<sub>2</sub> (10nm)/GC上にAPDを用いてAu及びPtを蒸着したAu/TiO<sub>2</sub> (10nm)/GC及びPt/TiO<sub>2</sub> (10nm)/GCのAuあるいはPt蒸着量 (APDショット数) とE<sub>FB</sub>の関係を示した。TiO<sub>2</sub> (10nm)/GCへAu及びPtを蒸着すると、E<sub>FB</sub>はともに貴な電位へシフトし、その後一定の電位へ収束した。

このE<sub>FB</sub>の推移に関して図7を用いて説明する。図7にTiO<sub>2</sub>表面へAu及びPtを蒸着した際の電極電位0.8V vs. RHEにおける酸化物 (TiO<sub>2</sub>)/電解液界面のエネルギーバンド構造を模式的に示した。一般にn型酸化物半導体表面に貴金属を接触させると、固有の界面準位が形成され、それに伴う電子供与が生じる。特に、Ptナノ粒子とTiO<sub>2</sub>の接触の場合、接触界面における電子供与の方向として、Ptナノ粒子からTiO<sub>2</sub>とその逆方向の両方が報告されている<sup>20), 21)</sup>。本研究では、後述するように、Ptナノ粒子蒸着

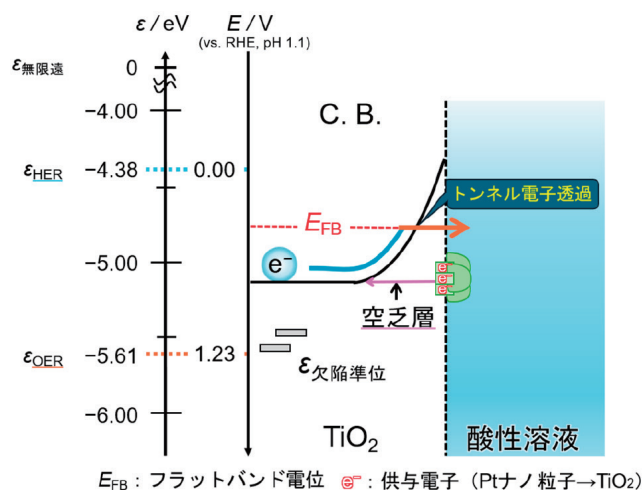


図7 0.8 V vs. RHEにおけるAu及びPtを蒸着したTiO<sub>2</sub>/電解液界面のエネルギーバンド構造の模式図  
Fig. 7 Energy band diagram of the TiO<sub>2</sub>/electrolyte interface at 0.8 V vs. RHE with deposited Au or Pt.

量の増加に伴い、まず0.05 ~ 0.4 V vs. RHEにおけるQ<sub>H</sub>が増大し、続いて0.7 ~ 1.2 V vs. RHEにおけるQ<sub>Ox</sub>が増大することで、最終的にバルク白金に類似したCVが観察された。この傾向は、電子供与によりTiO<sub>2</sub>の内部の空乏層が縮小する供与方向、すなわちPtナノ粒子からTiO<sub>2</sub>への電子供与であると推察される。さらに、Ptナノ粒子と同様に貴な電位方向へのE<sub>FB</sub>の推移を示したAuナノ粒子も同様の電子供与方向であると推察される。このような電子供与はTiO<sub>2</sub>の内側に形成された空乏層を縮小させ、トンネル電子透過による電子移動を進行しやすくなると考えられる。そして電極電位 (電極内電子の電気化学ポテンシ

ャル)が形成された界面準位のエネルギー値に近づくと、図7に示すようにトンネル電子透過による電子移動が進行する。この場合、観察される $E_{FB}$ は、接触により生じた伝導帯下端の屈曲は消失していないが、接触界面においてトンネル効果により電子移動が進行した電極電位に対応する。すなわち、この場合には、 $E_{FB}$ は界面準位の形成により、界面準位を介した電子移動が進行し始める電極電位と考えられる。したがって、本研究で観測されたAu及びPt蒸着による $E_{FB}$ の貴な電位へのシフトは、TiO<sub>2</sub>表面に形成された伝導帯に生じるエネルギー障壁の低減を意味するのではなく、界面準位密度の増大によりトンネル電子透過による電子移動が促進され、その結果として見かけ上の $E_{FB}$ が変化したことを表していると考えられる。

図8にTiO<sub>2</sub>へAPDを用いてAu(a)を5、10、200ショット、Pt(b)を5、10、20ショットそれぞれ蒸着した電極の、N<sub>2</sub>雰囲気、0.5M硫酸水溶液中における定常状態に達

したCVを示した。Au/TiO<sub>2</sub> (10nm)/GCについて、TiO<sub>2</sub>へのAu蒸着量が5~10ショットの場合、0.05~0.4V vs. RHEの電位範囲において電流が増大した。一方で、Auを200ショット蒸着した電極は、0.6~0.8V vs. RHEの電位領域に上下に対称的な酸化還元ピークが観察された。これは、Auナノ粒子の可逆的な酸化還元形成に由来する電流に起因すると考えられる。この挙動については興味深い、本研究ではこれ以上は追及しない。

一方、Ptを蒸着した電極は、蒸着量が5ショット未満の場合、測定電位域における電流はTiO<sub>2</sub>と同程度であった。一方、蒸着量が5~10ショットの場合、0.7~1.2V vs. RHEの電位範囲における電流は小さいが、Ptナノ粒子表面における水素の吸着/脱離に起因する0.05~0.4V vs. RHE電位範囲における顕著な電流の増大が観測された<sup>22)</sup>。さらに、蒸着量が20ショットの場合、CVにおける電流応答はバルクPtに類似しており、アノード走引では0.7~1.2V vs. RHEにおいて、Ptナノ粒子表面の酸化に起因する電流の増大が確認された。一方で、カソード走引における0.8V vs. RHE付近では、明確なPt酸化物の還元ピークが観察された。この結果は、ORRが進行し始める高電位域において、電子伝導性に乏しい膜厚10nmのTiO<sub>2</sub>薄膜表面にPtを十分に蒸着することで、電極に印加された電圧が直接Ptナノ粒子表面まで伝播することを示唆している。すなわち、TiO<sub>2</sub>に形成された空乏層が存在するにもかかわらず、その影響を受けていないような電気化学的な振る舞いを示している。以降では、本節のCVに基づき、貴金属元素の中でも蒸着量変化に対するCV形状の変化が顕著であり、0.05~0.4V vs. RHEにおいて進行する水素吸脱着、及び0.7~1.2V vs. RHEにおける酸化物の形成と還元を分離して議論可能なPtを蒸着元素として選択し、Ptの蒸着によるTiO<sub>2</sub>の半導体特性の変調効果をCVに基づき定量的に評価する。

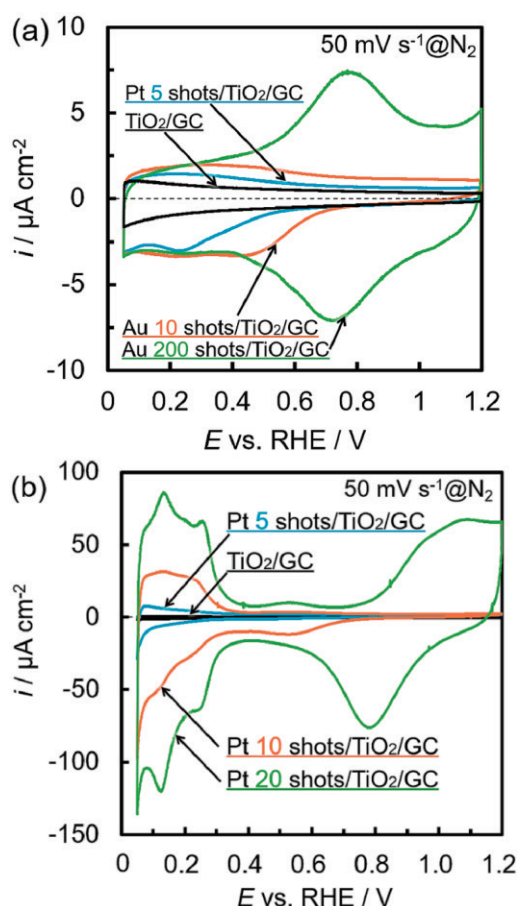


図8 TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GCにAPDを用いてAu(a)を5、10、200ショット及びPt(b)を5、10、20ショット蒸着した電極のCVプロファイル (N<sub>2</sub>雰囲気中、0.5 M硫酸水溶液、電位走査範囲0.05~1.2 V、走査速度50 mV s<sup>-1</sup>、測定温度30℃)

Fig. 8 Cyclic voltammograms of thin film electrodes deposited Au (a : 5,10,200 shots) or Pt (b : 5,10,20 shots) on the TiO<sub>2</sub> thin film in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> under N<sub>2</sub> atmosphere at 30 °C with a scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup>.

### 3.4 CV形状に基づくPt蒸着が誘起する半導体特性変調の定量評価

図9に、Ptの蒸着量と水素吸着電荷量 ( $Q_H$ ) 及びPt酸化物生成電荷量 ( $Q_{Ox}$ ) との関係を示した。Ptの蒸着量はICPにより求めた値を用いて、APDの1ショットあたり、0.20 μg cm<sup>-2</sup>とした。ここで、 $Q_H$ 及び $Q_{Ox}$ が示す物理化学的指標について説明する。まず、 $Q_H$ について、Ptナノ粒子への水素吸着は、粒子表面の水素吸脱着に対するサイトにおける化学吸着過程として進行し、TiO<sub>2</sub>バルクから水素吸着/脱離に対するサイトへの電子移動が必要である。したがって、 $Q_H$ はPtナノ粒子表面の電気化学的に有効な表面積を反映する指標と考えられる。また、水素吸着

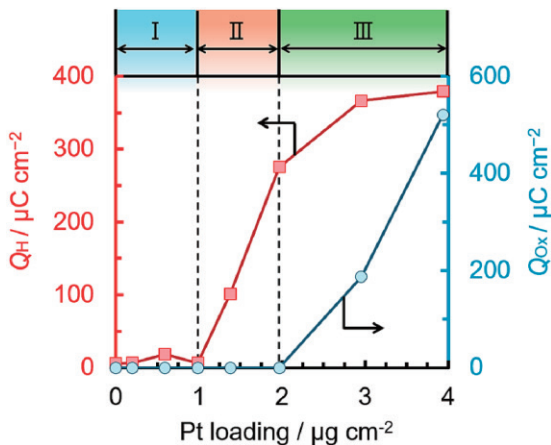


図9 TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GCへのPt蒸着量 (ICP定量値) に対する、 $Q_H$ 及び $Q_{Ox}$ の推移

Fig. 9 Hydrogen adsorption charge ( $Q_H$ ) and the platinum oxide formation charge ( $Q_{Ox}$ ) as a function of APD shot number for Pt deposited on TiO<sub>2</sub> (10 nm)/GC, determined from cyclic voltammograms.

は電解液中のプロトンがPtナノ粒子表面で電子を受け取り、原子状水素を生成する現象である。そのため、TiO<sub>2</sub> (10nm)/GCの $E_{FB}$ よりも貴な電極電位においては、トンネル電子透過による電子移動によってTiO<sub>2</sub>/電解液界面を移動した電荷数とみなすことができる。

一方、 $Q_{Ox}$ はCVの高電位領域における酸化電流の増加を示しており、通常、この電位域では、TiO<sub>2</sub>の空乏層による影響を受けるため、電流は抑制される。しかし、Pt蒸着量の増加によってTiO<sub>2</sub>の空乏層が縮小し、徐々にトンネル電子透過による電子移動が支配的に進行したと考えられる。したがって、 $Q_{Ox}$ の増加はトンネル電子透過による電

子移動によりTiO<sub>2</sub>/電解液界面のTiO<sub>2</sub>側内部に形成されたエネルギー障壁を通過する電子数を反映する指標と考えられる。

これ以降では、各Pt蒸着量に対応したTiO<sub>2</sub>/電解液界面の電子移動経路を $Q_H$ 及び $Q_{Ox}$ と図10(a)~(c)に示した模式図を用いて説明する。

図10に、0.8V vs. RHE (-5.18eV)における各Pt蒸着領域で推察される電子移動モデルを示した。モデルには、Pt粒子表面で進行する水素吸着反応単位 ( $\epsilon_{H^+/H(ad)}$ : 0.4V vs. RHE (-4.78eV)とした)及び酸化物形成単位 ( $\epsilon_{Pt/PtO}$ : 0.8V vs. RHE (-5.18eV)とした)を併せて示した。さらに、Pt蒸着の進行に伴いTiO<sub>2</sub>表面に形成される界面単位及びTiO<sub>2</sub>への電子供与も模式的に示した。

まず、Pt蒸着量が0~1  $\mu\text{g cm}^{-2}$ の場合、 $Q_H$ 及び $Q_{Ox}$ はともにほぼ0を示した。このPt蒸着量の範囲を領域Iとした。領域Iでは、図10(a)のようにTiO<sub>2</sub>の持つ半導体的な電子特性が支配的であり、電子移動経路は典型的な酸化物半導体と同様にTiO<sub>2</sub>に形成されたエネルギー障壁を経由して進行する。このため、TiO<sub>2</sub>からPtナノ粒子への電子供給はTiO<sub>2</sub>のみの $E_{FB}$  (-0.012V vs. RHE)よりも卑な電極電位でないと進行しない。したがって、-0.012V vs. RHEよりも貴な電極電位にて進行するPtナノ粒子の酸化還元及び水素吸着/脱離に起因する反応電流は大幅に抑制されている。

次に、Pt蒸着量が1~2  $\mu\text{g cm}^{-2}$ の場合、 $Q_H$ は蒸着量の増加に伴い単調に増加した。さらに、領域Iとは異なり、CVにおける0.4~0.6V vs. RHEの電位域 (二重層領域)において電流値の増加が確認された。一方で、 $Q_{Ox}$ はほぼ

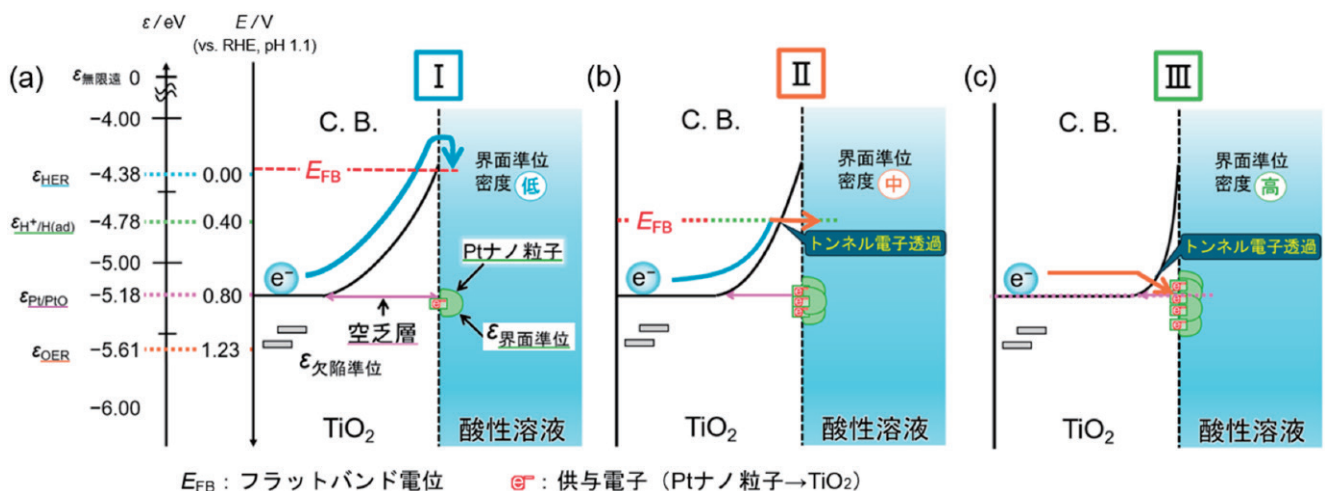


図10 0.8V vs. RHEにおける各Pt蒸着量範囲において考えられる電子移動モデル: (a) 0~1  $\mu\text{g cm}^{-2}$ , (b) 1~2  $\mu\text{g cm}^{-2}$ , (c) 2~4  $\mu\text{g cm}^{-2}$

Fig.10 Electron transfer models for each Pt deposition amounts at 0.8V vs. RHE: Schematic illustrations of electron transfer in (a) 0~1  $\mu\text{g cm}^{-2}$ , (b) 1~2  $\mu\text{g cm}^{-2}$ , and (c) 2~4  $\mu\text{g cm}^{-2}$  Pt deposition region.

0を示した。このPt蒸着範囲を領域Ⅱとした。領域Ⅱでは、Pt蒸着量の増加により、TiO<sub>2</sub>への電子供与量及び界面準位の形成が促進されることで、TiO<sub>2</sub>に形成された空乏層が縮小していると考えられる。さらに、電極のE<sub>FB</sub>は0.4V vs. RHE (-4.78eV)となり、TiO<sub>2</sub>のみのE<sub>FB</sub>(-0.012V vs. RHE)と比較し、貴な電位において界面での電子移動が進行していることを示唆している。しかし、Q<sub>OX</sub>はほぼ0なので、0.7~1.2V vs. RHEにおけるPtナノ粒子表面の酸化還元電流の抑制は、TiO<sub>2</sub>由来の半導体的な電子特性に起因すると考えられる。したがって、このPt蒸着量の範囲では、図10(b)のようにある程度空乏層が縮小することで、電極電位がトンネル電子透過の進行し始める領域(約0.4V vs. RHE)に到達するまでは、電子移動は主として障壁の影響を受けるが、それよりも卑な電位ではトンネル電子透過が支配的な電子移動機構となると考えられる。

最後に、Pt蒸着量が2~4μg cm<sup>-2</sup>の場合、Q<sub>H</sub>及びQ<sub>OX</sub>はともにショット数に対して単調に増加した。このPt蒸着範囲を領域Ⅲとした。領域Ⅲでは、Pt/TiO<sub>2</sub>(10nm)/GCに印加された電圧がTiO<sub>2</sub>に形成された空乏層の影響を受けることなく、Ptナノ粒子表面へ直接伝播していることを示唆している。このため、領域Ⅲでは、図10(c)のようにTiO<sub>2</sub>表面に蒸着された多量のPtナノ粒子による電子供与により、空乏層が著しく縮小した結果、TiO<sub>2</sub>/電解液界面において、電極電位に依らずトンネル電子透過による電子移動が支配的に進行するような電子移動機構が考えられる。

以上のことから、Ptの蒸着によるTiO<sub>2</sub>薄膜の電子特性の変化及びそれに伴う電子移動経路の変化はCVにおけるQ<sub>H</sub>及びQ<sub>OX</sub>を指標とすることで、定量的に解釈できることが明らかとなった。

今後は、TiO<sub>2</sub>薄膜の熱処理及び厚膜化が貴金属ナノ粒子の蒸着によるTiO<sub>2</sub>の半導体的な電子特性への変調効果に及ぼす影響を電気化学測定により検討する。さらに、各種分光法を用いたキャラクタリゼーションにより、貴金属ナノ粒子/酸化物界面における電子供与の方向やメカニズムに関する科学的な因子について詳細な検討を行う。

### 3.5 Pt蒸着による電子移動経路の変化がORR活性に及ぼす影響

図11にPtを1, 3, 5, 10, 15ショット蒸着した電極のORR分極曲線を示した。比較として、Ptを蒸着していない電極(TiO<sub>2</sub>/GC)の結果も示した。ORR活性評価には、Cyclic voltammetryにより定常状態に達した電極を用いた。1ショットの電極のORR活性はTiO<sub>2</sub>/GCよりも

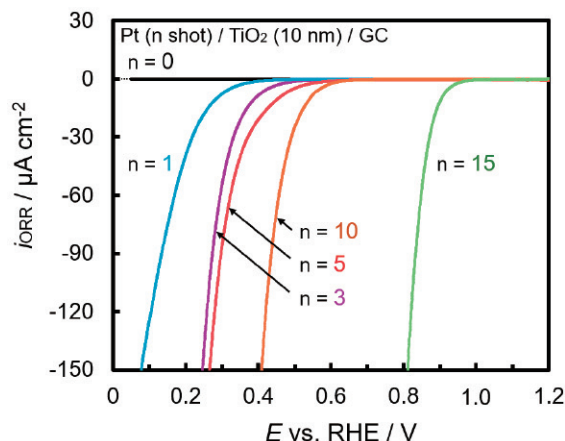


図11 Ptを0, 1, 3, 5, 10, 15蒸着した電極のORR分極曲線(静置式測定、N<sub>2</sub>雰囲気中、0.5M硫酸水溶液、電位走査範囲0.05~1.2V、走査速度5mV s<sup>-1</sup>、測定温度30℃)

Fig.11 Cyclic voltammograms of thin film electrodes deposited Pt (0,1,3,5,10,15 shots) on the TiO<sub>2</sub> thin film in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> under N<sub>2</sub> atmosphere at 30 °C with a scan rate of 5 mV s<sup>-1</sup>.

高活性であるが極めて低く、0.3V vs. RHE付近からORR電流が観察された。これは、TiO<sub>2</sub>/電解液界面のTiO<sub>2</sub>内部に形成されたエネルギー障壁が、TiO<sub>2</sub>からPtナノ粒子への電子移動を阻害し、Pt表面の活性点への十分な電子供給が行われなかったためであると考えられる。一方、Ptショット数の増加に伴いORR活性は顕著に向上した。これは、Pt蒸着量の増加により、TiO<sub>2</sub>/電解液界面の電子移動機構が、TiO<sub>2</sub>内部のショットキー障壁を経由する機構から、トンネル電子透過機構へ変化したことを示唆している。その結果、TiO<sub>2</sub>/電解液界面の電荷移動抵抗が低減し、Pt表面の活性点への電子供給が促進され、ORR活性が向上したと考えられる。

## 4. おわりに

本研究では、ALD法とAPD法を組み合わせた薄膜モデル電極を用い、酸化物と貴金属ナノ粒子界面における電子的相互作用を半導体特性の観点から定量的に評価した結果、以下の知見を得た。

まず、TiO<sub>2</sub>薄膜へのAu及びPtの蒸着により、界面準位形成及びTiO<sub>2</sub>への電子供与が促進され、TiO<sub>2</sub>に形成された空乏層が縮小する。その結果、TiO<sub>2</sub>/電解液接触界面のTiO<sub>2</sub>側内部に形成された空乏層を経由する電子移動経路とは異なる、トンネル電子透過による電子移動機構が誘起される可能性が示された。さらに、Pt蒸着量の増加に伴い、徐々にトンネル電子透過による電子移動機構が支配的となりTiO<sub>2</sub>の持つ電子特性が反映されなくなった。す

なわち、TiO<sub>2</sub>の膜厚が10nmあるにもかかわらず、酸化物の空乏層の影響を受けないような貴金属バルクに類似した電気化学的な応答が観察された。さらに、この貴金属粒子の蒸着量の変化に応じた電子移動機構の段階的な変化は、CVにおける $Q_H$ 及び $Q_{Ox}$ を指標とした定量的な解析により評価可能であることも示された。

本研究の成果は、貴金属の蒸着によって誘起されるナノスケール酸化物の半導体的な電子特性の変化に関する定量的な評価手法を提供するものであり、触媒担体の設計指針の構築や半導体工学への応用に資する知見を与えるものである。特に、PEFCのカソード用酸化物担体においては、酸化物の半導体的な電子特性を科学的に制御することで、酸化物と貴金属ナノ粒子の界面における電子構造の最適化が可能となり、高活性かつ高耐久性を両立する革新的なPEFCカソードの創出に資する、新たな触媒設計指針の確立につながると考えられる。

#### 参考文献

- 1) Y. -C. Park, K. Kakinuma, M. Uchida, D. A. Tryk, T. Kamino, H. Uchida, M. Watanabe : Investigation of the corrosion of carbon supports in polymer electrolyte fuel cells using simulated start-up/shutdown cycling, *Electrochim. Acta*, **91**, 195-207 (2013)
- 2) J. Schröder, R. K. Pittkowski, I. Martens, R. Chattot, J. Drnec, J. Quinson, J. J. K. Kirkensgaard, M. Arenz : Tracking the catalyst layer depth-dependent electrochemical degradation of a bimodal Pt/C fuel cell catalyst : a combined operando small- and wide-angle X-ray scattering study, *ACS Catal.*, **12**, 2077-2085 (2022)
- 3) T. W. Hansen, A. T. Delariva, S. R. Chala, A. K. Datye : Sintering of catalytic nanoparticles : Particle migration or Ostwald ripening?, *Acc Chem. Res.*, **46**, 1720-1730 (2012)
- 4) K. Kakinuma, K. Suda, R. Kobayashi, T. Tano, C. Arata, I. Amemiya, S. Watanabe, M. Matsumoto, H. Imai, A. Iiyama, M. Uchida : Electronic states and transport phenomena of Pt nanoparticle catalysts supported on Nb-doped SnO<sub>2</sub> for polymer electrolyte fuel cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 34957-34963 (2019)
- 5) D. Leybo, U. Etim, M. Monai, S. R. Bare, Z. Zhong, C. Vogt : Metal-support interactions in metal oxide-supported atomic, cluster, and nanoparticle catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, **53**, 10450-10490 (2024)
- 6) R. López, R. Gómez: Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub> : a comparative study, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **61**, 1-7 (2012)
- 7) J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. W. Bahnemann : Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis : mechanisms and materials, *Chem. Rev.*, **114**, 9919-9986 (2014)
- 8) K.-W. Park, K.-S. Seol : Nb-TiO<sub>2</sub> supported Pt cathode catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2256-2260 (2007)
- 9) J. Bisquert, P. Cendula, L. Bertoluzzi, S. Gimenez : Energy diagram of semiconductor/electrolyte junctions, *J. Chem. Phys. Lett.*, **5**, 205-207 (2014)
- 10) H. Gerischer : The impact of semiconductors on the concept of electrochemistry, *Electrochim. Acta*, **35**, 1677-1699 (1990)
- 11) K. Gelderman, L. Lee, S. W. Donne : Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott-Schottky equation, *J. Chem. Educ.*, **84**, 685-688 (2007)
- 12) S. Takata, A. Hachiya, Y. Matsumoto : Non-linear electric field response of permittivity of atomically smooth TiO<sub>2</sub> (rutile) single crystals studied by an electrochemical approach, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **9**, 366-369 (2012)
- 13) V. Bessergenev : High-temperature anomalies of dielectric constant in TiO<sub>2</sub> thin films, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 1722-1728 (2009)
- 14) M. D. Stamate : On the dielectric properties of dc magnetron TiO<sub>2</sub> thin films, *Appl. Surf. Sci.*, **218**, 317-322 (2003)
- 15) M. Zlamalova, V. Mansfeldova, H. Tarabkova, H. Krysova, L. Kavan : Variable work function of semiconducting thin-film oxide electrodes : a case study of SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>, *J. Solid State Electrochem.*, **27**, 1935-1943 (2023)
- 16) L. Kavan, N. Tétreault, T. Moehl, M. Gratzel : Electrochemical characterization of TiO<sub>2</sub> blocking layers for dye sensitized solar cells, *J. Chem. Phys. C*, **118**, 16408-16418 (2014)
- 17) T. Moehl, J. Suh, L. Sévery, R. Wick-Joliat, S. D. Tilley : Investigation of (Leaky) ALD TiO<sub>2</sub> protection layers for water splitting photoelectrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 43614-43622 (2017)

- 18) F. A. Grant : Properties of Rutile (Titanium Dioxide), *Rev. Mod. Phys.*, **31**, 646-674 (1959)
- 19) H. Yu, J. Ma, Y. Zhang, X. Zhang, W. Shi : Cyclic voltammetry studies of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrode: conductivity and reactivity in the presence of H<sup>+</sup> and aqueous redox systems, *Electrochim. Acta*, **56**, 6498-6502 (2011)
- 20) J. C. Colmenares, A. Magdziarz, M. A. Aramendia, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano, J. A. Navio: Influence of the strong metal support interaction effect (SMSI) of Pt/TiO<sub>2</sub> and Pd/TiO<sub>2</sub> systems in the photocatalytic biohydrogen production from glucose solution, *Catal. Commun.*, **16**, 1-6 (2011)
- 21) Z. Luo, X. Han, Z. Ma, B. Zhang, X. Zheng, Y. Liu, M. Gao, G. Zhao, Y. Lin, H. Pan, W. Sun : Unraveling the unique strong metal-support interaction in titanium dioxide supported platinum clusters for the hydrogen evolution reaction, *Chem. Int. Ed.*, **63**, e202406728 (2024)
- 22) B. E. Conway, B. V. Tilak : Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H<sub>2</sub>, and the role of chemisorbed H, *Electrochim. Acta*, **47**, 3571-3594 (2002)