



## 酸化物の局所配位構造と酸素還元能の関連性

平野晶子, 才田隆広  
名城大学

キーワード：酸化ニオブ, EXAFS

### 1. 背景と研究目的

燃料電池用カソード非白金系触媒として、第 4・5 族遷移金属酸化物が多く報告されている。なかでも酸化ニオブは、炭窒化物、ドーパ種や担体といった複合化した報告が多くされているが、単原子酸化物の状態での報告は少ない。我々は、これまでに酸化ニオブの酸素還元能と結晶性を評価したところ、構造の歪みが触媒活性点になっている可能性を見出した。そこで本研究では、ゾルゲル法を用いて調製した酸化ニオブナノ粒子および市販の酸化ニオブの XAFS 測定を行い、酸化ニオブの局所構造を調査した。

### 2. 実験内容

酸化ニオブは、ニオブブトキシドを原料としたゾルゲル法で合成し、結晶化温度を 300°C および 400°C、500°C、600°C、700°C として調製した。本実験では、種々の焼成温度により合成した酸化ニオブに加え、市販の酸化ニオブの Nb K 端付近における XAFS 測定を BL11S2 にて行なった。測定手法として透過法を用い、検出器にはイオンチャンバーを用いた。評価サンプルは、BN(7 mg)と試料(1 mg)をよく混合し、その混合粉末をペレット化( $\phi$  2 mm, 厚さ：約 1 mm)することで得た。

### 3. 結果および考察

得られた動径分布関数 (Fig. 1) から、500°C を境にして大きく波形が異なり、500°C 以上では、波形が市販の酸化ニオブと類似していることがわかる。一方で、300°C と 400°C では強いピークが観察されなかった。この結果は、XRD およびラマン分光の結果から、結晶性の低下に起因すると考えられる。また、500°C 以上では、Nb-Nb 結合 (3.6 Å) のピーク強度が、焼成温度が低いほど低下していた。UV-vis 分光法から、500°C の試料では他の焼成温度にて合成した試料よりも稜共有した八面体が多く存在することが既に分かっている。このため焼成温度の低下に伴う Nb-Nb 結合の低下は、結晶性の低下だけでなく稜共有した八面体の存在も関係していると考えられる。実際に得られた 500°C、600°C、700°C における Nb-Nb 結合に起因するピークの形状は、500°C の試料だけ 3.2 Å 付近にふくらみ存在が確認された。

このため局所的に、Nb-Nb 結合距離が 3.6 Å から 3.2 Å に変化し、酸化ニオブの構造を僅かに歪ませていると思われる。また、XRD ピークにおいて、回折ピークのシフトがみられなかった原因は、稜共有している八面体の数が少なく、構造の歪みは非常に局所的であることに起因しているためと思われる。

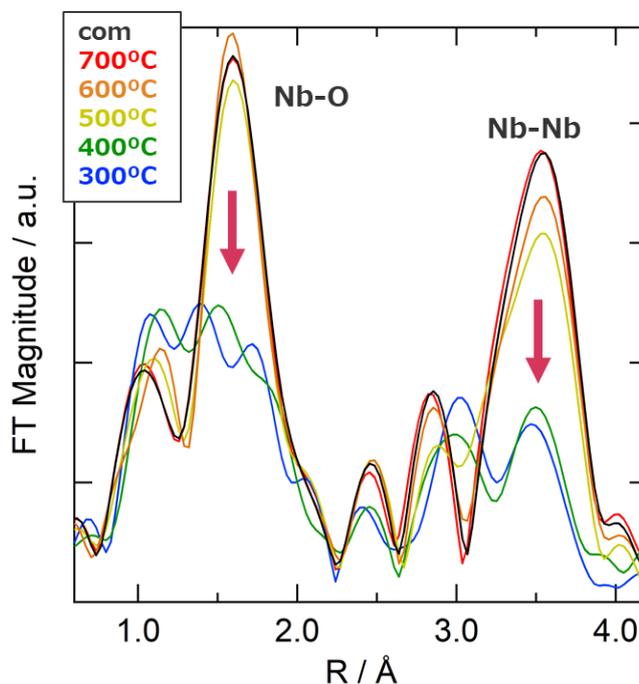


Fig.1 酸化ニオブナノ粒子の EXAFS スペクトルから算出した動径分布関数