



## ジルコニア触媒の局所構造解析

富中 悟史

国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS)、国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA)

キーワード：燃料電池触媒、酸化物、ナノ粒子、構造解析

### 1. 背景と研究目的

燃料電池触媒として現行の白金触媒の代替として、ジルコニアやチタニアなどの酸化物が研究されている<sup>[1]</sup>。これらバブルメタルの酸化物は高い耐酸性とともに、安価であるという利点も有し、資源的な制約が強い白金の代替として有望である。しかしながら、その電極触媒としての活性の起源については未だ不明なことが多く、現象論の域を出ていない。具体的には以下の視点でジルコニア構造の本質を検討した。バルクの純粋なジルコニア結晶は室温付近では単斜晶系であり、1170°Cで正方晶、さらに高温の2370°Cで立方晶へと転移することが知られている。また、イットリウムなどのドーブにより室温でも正方晶や立方晶が安定化することが知られている (いわゆる YSZ)。一方でジルコニア触媒では、比表面積の増大を狙ったナノ粒子化により、ドーブ無しでも正方晶や立方晶が安定化することが知られている。さらに還元処理を行うことで正方晶や立方晶が安定化することが知られており、これら正方晶や立方晶が本当に同一のものであるかという詳細が不明であった。本研究では、その活性の起源を探る一端として、放射光を用いた X 線吸収分光法により、ジルコニア触媒の局所構造解析を行った。

### 2. 実験内容

大型放射光施設 SPring-8 で別途行った二体分布関数の解析結果とともにジルコニアの構造の本質的な理解を行うために、多数のジルコニア触媒の X 線吸収分光測定をあいち放射光 BL5S1 で行った。試料は窒化ほう素と混合し、ペレットを作成後に透過法にて測定を行った。測定データは Athena プログラムを用いて解析を行った。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に示すように、ジルコニアナノ粒子サンプルの動径分布関数において、Zr-Zr 最近接ペアのピーク (3 Å 付近) に大きな差異が見られた。X 線回折実験から立方晶を取っていることが分かっている YSZ に比べて、同じ立方晶でもナノ粒子のサンプルではやや長距離に Zr-Zr ペアが見られた。さらに、X 線回折ではほとんど区別が付かないナノ粒子 1 と 2 のサンプル (いずれも正方晶と単斜晶の混合物) においては、ナノ粒子 1 では単斜晶の Zr-Zr に近い短い Zr-Zr 距離を有しており、一方でナノ粒子 2 では正方晶の長い Zr-Zr 距離と、単斜晶の短い Zr-Zr が両方とも見られた。これらのナノ粒子の結果は、結晶構造やその混合割合を回折法で求めるだけでは、局所構造までの理解には結びついていないことを直接的に示す結果であり、触媒活性の理解などに重要なものと考えられる。更なる詳細は別途、投稿論文にて報告する。

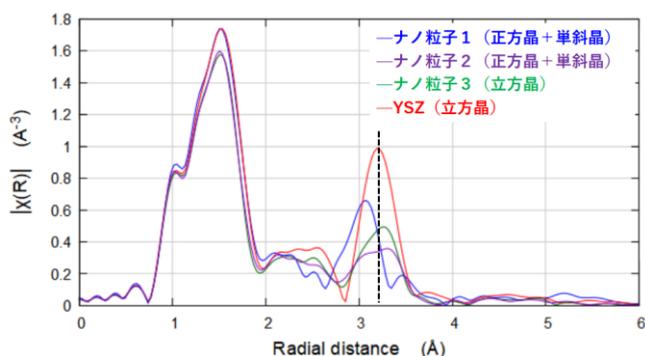


Fig. 1 ジルコニアサンプルの動径分布関数

### 4. 参考文献

1. Tominaka, S.; Ishihara, A.; Nagai, T.; Ota, K.-i., Noncrystalline Titanium Oxide Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction Reactions. ACS Omega 2017, 2 (8), 5209-5214.