

エネルギー投入および温室効果ガス排出の抑制因子としてバナジウムを用いた炭化ニオブ電極触媒の固相合成

新潟大学大学院自然科学研究科*

齊藤 健二

1. はじめに

炭化ニオブ（NbC）は、超硬合金用添加剤として産業利用されているだけでなく、超伝導や触媒等としても研究が行われている。しかし、本物質を得るための実用的な合成法（カルボサーマル法）は、 Nb_2O_5 と C を原料とし、 1500°C 程度の合成温度を要するだけでなく、地球温暖化に寄与する一酸化炭素も排出する。よって、このようなエネルギー多消費型かつ環境負荷の大きな製造プロセスの見直しが求められる。本研究では、熱力学的視点に基づき、バナジウム（V）を炭素キャリアかつ酸素受容体とした新たな反応設計を行うことを目的とした。

2. 実験

Nb_2O_5 と VC を粉砕混合した後にペレット成形し、管状炉の中央にセットした。Ar フロー下、種々の温度でペレットを焼成した。得られたペレットを粉砕後、硝酸処理、水洗浄、および乾燥することで目的物を得た。リファレンスとして、 Nb_2O_5 と C の反応も硝酸洗浄を除く同様の手順で実施した。

電気化学的水素生成（HER）およびセロトニンセンシングは、三電極式により評価した。対極には $3\text{ mm}\phi$ のカーボンロッドを、参照極には飽和カロメル電極（SCE）または銀/塩化銀電極（SSCE）をそれぞれ用いた。作用極は、次の手順で合成した。NbC、カーボンプラック、2-プロパノール、ナフィオン、および超純水を混合し、超音波処理することで触媒インクを得た。本インクを $3\text{ mm}\phi$ のグラッシーカーボン電極上にドロップキャストし、乾燥させることで作用極を作製した。

3. 結果と考察

合成温度を 1000°C に設定し、カルボサーマル反応後に得られた生成物について XRD 解析を行った（図 1a）。 Nb_2O_5 と炭素の反応によって得られた生成物には、原料の他に NbO_2 や $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ といった相も含まれていた。これらの還元型ニオブ酸化物は、NbC の合成中間体として知られている¹⁾。一方、炭素の代わりに VC を使用した場合には、還元型酸化物は全く検出されず、NbC および V_2O_3 の回折パターンのみが観察された。 V_2O_3 を硝酸処理によって酸化除去することで、NbC の単相が得られた。ただし、得られた NbC の XRD ピーク位置は、純粋な NbC のものと比較して高角度側にシフトしていた。回折パターンに対して Rietveld 法および Williamson-Hall 法による解析を行い、さらに SEM-EDS による元素分析および DFT 計算を組み合わせた結果、NbC 中の Nb サイトに V が置換されている

ことが明らかとなった。この置換量は合成温度の上昇に伴い増加する傾向を示し、1000°Cでは16.6%、1300°Cでは最大で47.9%であった。以降、本生成物はNbC:Vと表記する。

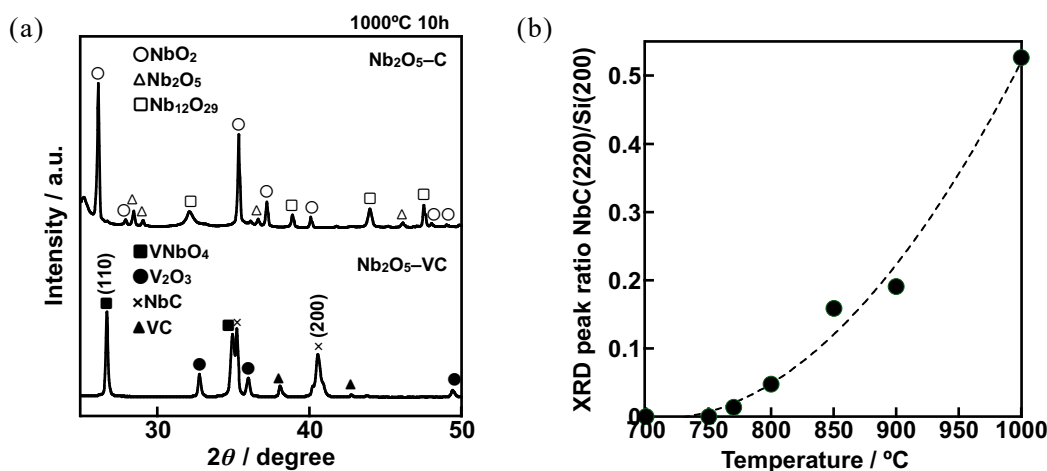
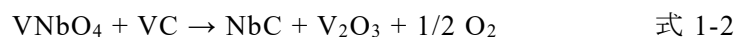
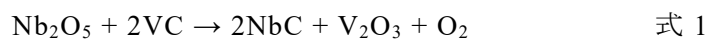


図 1. (a) Nb₂O₅ と VC または C を 1000°C で焼成して得た生成物の XRD、(b) 合成温度に対する NbC の XRD ピークの変化

本反応機構を検証するため、Si を内部標準物質として用い、生成物の時間変化を追跡した。その結果、合成中間体として VNbO₄ が形成されることが示された。さらには NbC の結晶化が 750°C 付近から開始されることが示された(図 1b)。炭素を還元剤とした場合とは異なり、反応中間体に変化が生じたのは、VNbO₄ における V (3 価) および Nb (5 価) の酸化状態が、原料中の酸化数のものとほぼ一致しているためと考えられる。

反応前後のペレットの質量変化をもとに発生ガスを調査したところ、CO および CO₂ の発生はごくわずかであり、Ca(OH)₂ 水溶液がわずかに白濁する程度の生成にとどまった。さらに、FE-SEM による粒子観察の結果、VC から NbC への変化はトポタクティック反応によるものではないことも確認された。

以上の結果を踏まえ、主な反応機構を以下のように推定した。式 1 は、式 1-1 および 1-2 から構成される。



一方、式 2 は従来法による NbC 合成の反応式である。



式 1 においては、炭化物生成のエンタルピーがほぼ等しいため、反応熱は主に V_2O_3 と Nb_2O_5 間のエンタルピー差に起因する。これは式 2 に比べて反応熱が大きく負方向に働くことを意味し、結果として NbC の合成温度が著しく低下したのは、熱力学的ドライビングフォースの増加と、中間体の変化によるものと考えられる。

得られた NbC:V の触媒特性は、電気化学的水素生成反応（HER）により評価した（図 2）。水素生成時の過電圧（カソード電流密度が 10 mA cm^{-2} に達した際の電位、vs. RHE）は、 1300°C で合成した NbC:V において最も低かった。これは、適度な V 置換により電荷移動抵抗が低減されたことによると考えられる²⁾。

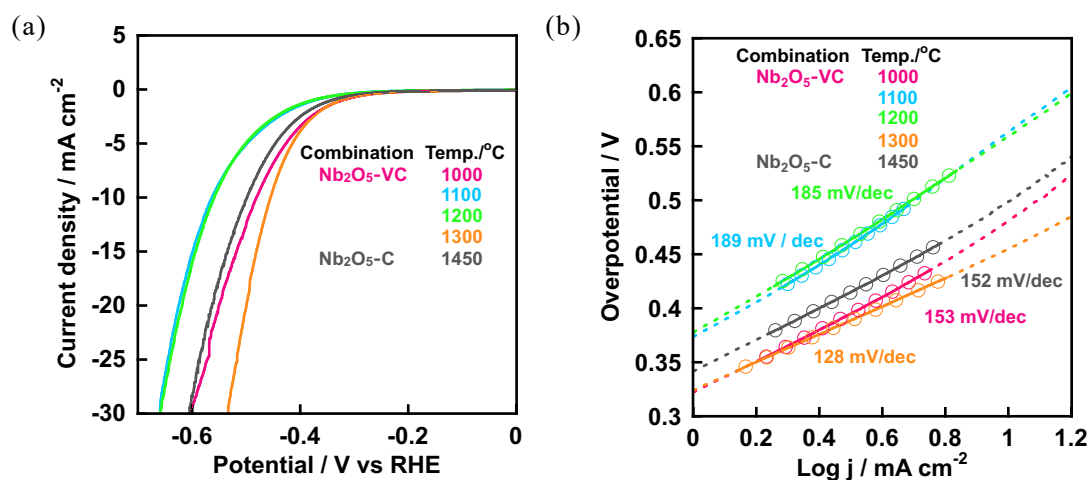


図 2. NbC:V およびそのリファレンス (NbC) を用いた HER。(a) リニアスイープボルタモグラム (LSV)、(b) Tafel プロット。

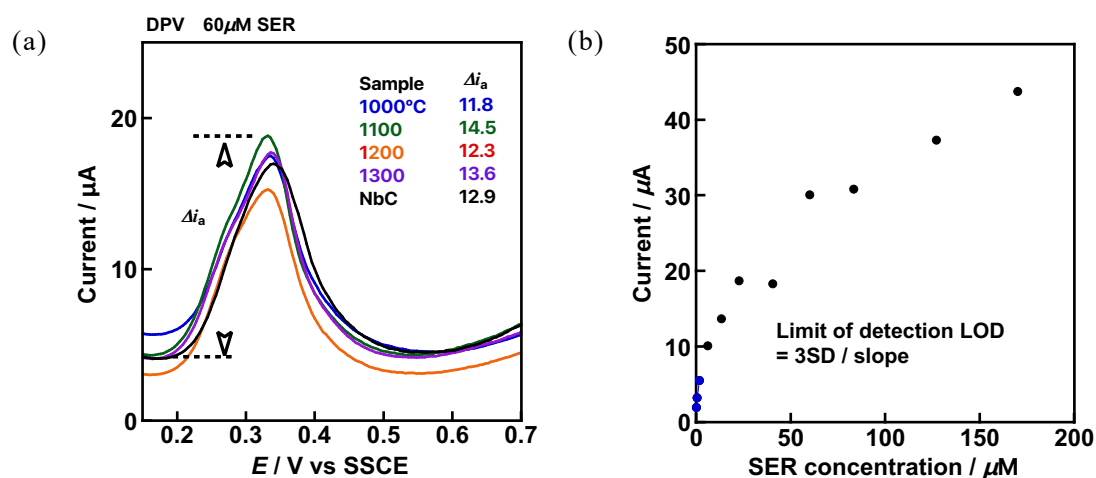


図 3. NbC:V 触媒を用いたセロトニンセンシングの性能評価。(a) 微分パルスボルタモグラム (DPV) およびセロトニン濃度と DPV の電流値のプロット。

NbC:V の性能評価は、神経伝達物質であるセロトニンのセンシングについても行った。セロトニンの 2 プロトン 2 電子酸化に基づくアノード電流は、NbC:V の合成温度に伴って変化した（図 3a）。合成温度と電流値の間に明確な相関関係は見いだされなかったが、1100°C で合成した際に電流値が最大となった。本物質を用いて検出限界を見積もったところ、0.26 μ M となった。

9. まとめ

V を介在させたカルボサーマルプロセスにより、NbC の合成温度が従来の 1450°C から 1000°C へと大幅に低下し、温室効果ガスの排出もほとんど生じないことを明らかにした。また、得られた NbC:V の性能評価を HER およびセロトニンセンシングにより評価した。今後は、原料の化学的改質を通じて、さらなる合成温度の低減および NbC の高純度化を図る予定である。

謝辞

本研究成果は、学術論文 1 報、査読付きプロシーディング 2 報^{3,4)}、および国内学会⁵⁾を通じて発表しました。本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) Teixeira da Silva, V. *et al.* Niobium Carbide Synthesis from Niobium Oxide: Study of the Synthesis Conditions, Kinetics, and Solid-State Transformation Mechanism. *J. Solid State Chem.* **1996**, 123, 168–182.
- 2) **Saito, K.**; Jinushi, T.; Soga, I. Solid-State Synthesis of Niobium Carbide Electrocatalyst in the Presence of Vanadium as Suppressor of Energy Input and Greenhouse Gas Emission. *ACS Omega*, **2024**, 9, 7069-7074.
- 3) Shiga, F.; Ikeda, A.; **Saito, K.** Controlled Synthesis of Wadsley-Ross Phase Nb Oxide Nanowires Using a CVD Process *Proceedings of International Symposium on Dry Process* 129-130, **2024**.
- 4) Soga, I.; Jinushi, T.; **Saito, K.** Vanadium Enables Suppression of Energy Input and Greenhouse Gas Emission for Solid-State Synthesis of Niobium Carbide Electrocatalyst *Proceedings of International Symposium on Dry Process* **2024**, 169-170.
- 5) 地主 貴博・曾我 樹希・仲嶋 竜之介・千束 徹真・池田 明生・○**齊藤 健二**
バナジウムが炭化ニオブ触媒の固相合成におけるエネルギー投入と温室効果ガスの排出を低減する
日本化学会第 105 春季年会（2025）, PB-1vn, 3/26, 関西大学。