

in situ XAFS法によるカーバイド触媒生成過程の解析

(千葉大院工) 一國伸之

前遷移金属カーバイド（ETMC）およびナイトライド（ETMN）は、8-10族の遷移金属と類似の結晶構造や物性を示すことから、その触媒作用についても同様の効果を示すことが期待されている[1]。すなわち貴金属代替触媒の開発にあたり、これら化合物が注目を集めている。一般にETMCは対応する酸化物を水素・炭化水素流通下、高温で処理することで得られる。ETMNの場合は、アンモニアでの処理を行うことが多いが、これも高温を要する。例えば、bulkのNb酸化物からNbCを得るときには、メタン・水素混合気流中での比例昇温により1370 K[2]、NbNを得るときにはアンモニアによる窒化に1470 Kという高温が必要と報告されている[3]。このような高温処理は、比表面積の減少、粒径の増大など、触媒応用には不利な条件である。そこで、我々は、(1) 担体へ担持することによる微粒子化、(2) 低温での分解還元が進行する前駆体の探索、(3) プロモーターとなる第2成分の添加などにより、炭化処理（および窒化処理）温度の低下を行い、触媒の高機能化を目指してきた[4]。また、ETMC調製においては炭素析出が不可避であり、この炭素自身が活性サイトを被覆するため触媒活性の低下につながるという問題もあった。

そこで、ETMCやETMNの調製過程の*in situ* XAFS測定により、酸化物からの構造変化が行われている様子を解析することで、高機能触媒開発への知見を得ようとした。

カーバイド化処理中の*in situ* XAFSはFig. 1に示すようなセルに、前駆体となるNb酸化物/シリカ試料をディスク状に成型したものを用いて測定した。実験はIMSS KEK PF BL-10BやPF AR NW-10Aにて透過法にて行った。測定モードは通常のステップスキャン（1スペクトルあたり10分程度）である。

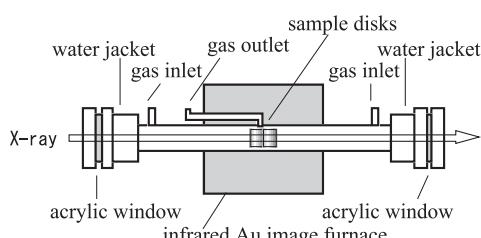


Fig. 1. 炭化処理用*in situ* XAFSセル.

Figs. 2, 3に*in situ*測定の一例を示す。これはNbをメソ細孔シリカMCM-41に3 wt%で含浸担持した試料を、 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 混合ガス中、 $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ で1193 Kまで昇温させながら測定したNb K-edge *in situ* XANES (Fig. 2)および k^3 の重みをつけたEXAFS FT (Fig. 3)である。実線が比例昇温段階のもので、点線が1193 Kでの保持段階のものである。

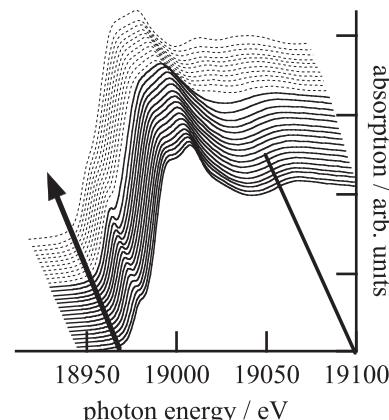


Fig. 2. Nb/MCM-41触媒の炭化過程Nb K-edge *in situ* XANES.

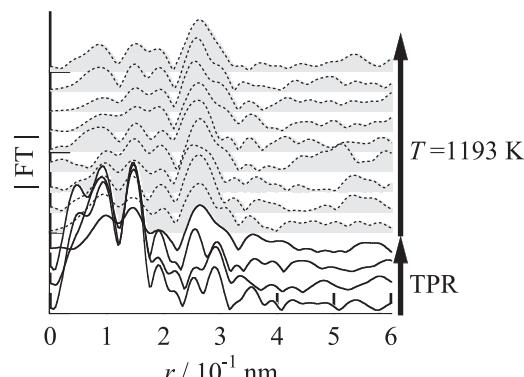


Fig. 3. Nb/MCM-41触媒の炭化過程Nb K-edge *in situ* EXAFSをフーリエ変換したもの。

19040 eV付近のバンドはNb oxideやNb foilでは見られずNbCで観測されることから、finger printとして使用可能である。このことより、Fig. 2に示す触媒ではカーバイド化は昇温過程では進行せず、1193 Kでの保持段階で進行していったことがわかる。炭化の進行が保持段階に至る段階で始まったことはFig. 3のFTからも明らかである。

当日は、高温炭化処理および窒化処理中の*in situ* XAFS測定により明らかとなしたことだけではなく、解析上の注意点や失敗例も、あえて紹介させていただきたい。

References

- [1] S. T. Oyama, in “The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides” ed S. T. Oyama, Blackie A&P (1996).
- [2] V.L.S. Teixeira da Silva, E.I. Ko, M. Schmal, S.T. Oyama, *Chem. Mater.*, **7**, 179 (1995).
- [3] C. Angelkort, H. Lewalter, P. Warbichler, F. Hofer, W. Bock, B.O. Kolbesen, *Spectro. Acta*, **57**, 2077 (2001).
- [4] N. Ichikuni, F. Sato, S. Shimazu, T. Uematsu, *Top. Catal.*, **18**, 101 (2002); N. Ichikuni H. Matsumoto, H. Haneishi, K. K. Bando, S. Shimazu., *AIP Conf. Proc.*, **882**, 639 (2007); Y. Iwama, N. Ichikuni, K. K. Bando, S. Shimazu, *Appl. Catal. A*, **323**, 104 (2007).