

R1450

## メソ細孔シリカ担体に構築した NbC 種の XAFS による構造解析

## XAFS studies on the structure of mesoporous silica supported NbC catalyst

一國 伸之<sup>a</sup>, 柳ヶ瀬 史崇<sup>a</sup>, 佐々木 拓朗<sup>a</sup>, 光原 圭<sup>b</sup>, 原 孝佳<sup>a</sup>, 島津 省吾<sup>a</sup>  
 Nobuyuki Ichikuni<sup>a</sup>, Fumitaka Yanagase<sup>a</sup>, Takuro Sasaki<sup>a</sup>, Kei Mitsuhara<sup>b</sup>, Takayoshi Hara<sup>b</sup>, Shogo Shimazu<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 千葉大学大学院工学研究科, <sup>b</sup> 立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Graduate School of Engineering, Chiba University, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

メソ細孔シリカ担体に構築した NbC 種の状態分析を行うため, Nb L<sub>3</sub>-edge XAFS を測定した。XAFS のエッジエネルギーからカーバイド種生成が判断できることがわかった。カーバイド前駆体酸化物は調製時の昇温過程では還元炭化は進行せず, 高温での保持過程でカーバイド化が進行することが明らかとなった。NbC の水素化触媒能はカーバイド化度だけではなく, 析出炭素による活性点被覆に影響を受けることが示唆された。

Nb L<sub>3</sub>-edge XAFS studies were carried out to analyze mesoporous silica supported NbC catalysts. Conversion from corresponding oxide to the carbide species was detectable by edge-energy shift of the XAFS spectrum. XAFS analysis revealed that NbC was obtained during the temperature maintaining step. Catalytic activity of NbC for hydrogenation was affected by the extent of carburization as well as the amount of deposited carbon.

**Keywords:** niobium carbide, catalyst, Nb L<sub>3</sub>-edge XAFS, hydrogenation

**背景と研究目的:** 白金族元素は触媒として幅広く利用されているが, 生産地の偏在, 資源制約の観点から代替触媒の開発が急務である。前遷移金属原子の空隙間に炭素が侵入することで得られる前遷移金属カーバイド化合物は, 白金族類似の触媒作用を示すことから, 白金族を代替する触媒材料として注目を集めている。しかしながら, その合成は対応する酸化物を高温で還元炭化することが一般的である。TPR (temperature programmed reaction) 法を用いることで長時間の高温処理を減らすことができるようになった[1]が, それでも最終的には多くの場合 1000 K 以上の高温が必要であり, 比表面積の減少, 析出炭素による活性点の被覆などが触媒応用の際に問題となっている。

我々は SiO<sub>2</sub> 担体上に Nb を担持し, それをカーバイド化するという手法を用いることで, バルクでは 1370 K を必要とした Nb 種のカーバイド化温度を 1073 K まで低下させ, 水素化反応やプロピルアミン分解反応に活性を示すことに成功してきた[2, 3]。さらに, 規則的メソ細孔を有するシリカ (SBA-15 [4]) を担体とし, 閉鎖循環系で炭化処理することで, その触媒活性は向上し, 通常のシリカに担持

した Nb カーバイド (NbC) 触媒よりも 273 K でのエチレン水素化活性を 3 倍以上に向上させることに成功した。NbC の微細化が活性向上の一つのキーであるとは考えられるが, カーバイド化度を含めた Nb 種の電子状態に関する知見が活性の起源解明につながるものと考えられる。

本研究では, メソ細孔に担持した Nb 酸化物種の前駆体メタン・水素混合ガス下の処理時間を変えることで, カーバイド化度の異なる触媒を調製し, 得られた NbC 種の Nb L<sub>3</sub>-edge XAFS を測定した。

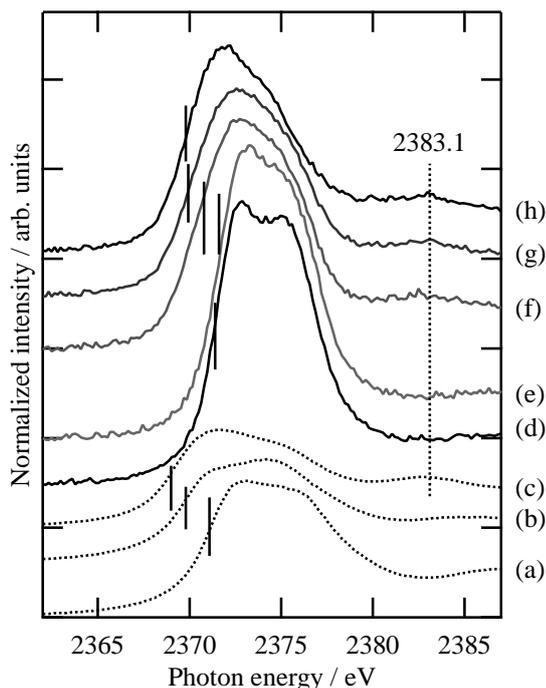
**実験:** メソ細孔シリカ SBA-15 は既報[4]に従って調製した。ここにペルオキシニオブ酸を前駆体として Nb 種を担持し, NbO<sub>x</sub>/SBA を得た。その後閉鎖循環系内で, メタン・水素混合ガス雰囲気下で 10 K·min<sup>-1</sup> で 1223 K まで比例昇温し, 同温度で一定時間保持することで NbC/SBA へと転換した。昇温後の保持時間 (*t* min) を触媒名の後に付記するようにした

(NbC/SBA-*t*)。Nb の担持量は 3 wt% とした。

Nb L<sub>3</sub>-edge XAFS は立命館大学 SR センター BL-13 にて真空下で測定した。調製後のサンプルはパイレックスガラス管内に真空下で封入し, グローブボックス内でカーボンテープ

上に塗布してから、トランスファーベッセルを用いて導入した。分光結晶にはInSb(111)を用い、測定はSDDによる蛍光法 (PFY) および試料電流による全電子収量法 (TEY) の両方で行った。参照試料としての $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NbO}_2$  は室温で排気処理したものを、bulkのNbCは調製サンプル同様、空気に触れさせないようにして導入した。

**結果および考察：** PFYモードのNb  $L_3$ -edge XAFSの結果をFig. 1に示す。



**Fig. 1.** Nb  $L_3$ -edge XAFS spectra in PFY mode for (a) bulk  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) bulk  $\text{NbO}_2$ , (c) bulk NbC, (d)  $\text{NbO}_x/\text{SBA}$ , (e) NbC/SBA-0, (f) NbC/SBA-30, (g) NbC/SBA-180 and (h) NbC/SBA-240.

PFYのデータは自己吸収の影響が見られるため、bulkスタンダードサンプルであるNbC,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を用いたパターンフィッティング解析による定量的な議論は難しいが、形状としてはTEYのデータと概ね一致しており、PFYのデータを用いた定性的な議論が可能と判断した。

標準サンプルの $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NbO}_2$ , NbCのそれぞれでXANES形状は異なっているが、エッジ位置の違いも明確である。NbCになった場合、2383.1 eVに特徴的な構造が見られるようになることがわかる。ただ、Nb酸化物からNbCへの転換に際しては、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NbO}_2 \rightarrow \text{NbC}$ へと変化していくとされており、スタート材料と中間材料である $\text{Nb}_2\text{O}_5$ と $\text{NbO}_2$ の区別はつかない。一方、それぞれ

の物質でエッジ位置が明確に異なっていることから、これらを比較することでカーバイド化度の知見が得られるものと考えられる。

カーバイド前駆体である $\text{NbO}_x/\text{SBA}$  (Fig. 1(d))は $\text{Nb}_2\text{O}_5$ と形状、エッジ位置とも類似している。これをメタン・水素混合ガス中で1223 Kまで昇温した段階(NbC/SBA-0, Fig. 1(e))でもほとんど変化が見られず、カーバイド種への転換は進まないことがわかる。昇温後に1223 Kでの保持時間を延長していく(Figs. 1(f), (g), (h))ことでエッジが低エネルギー側にシフトしており、NbCに近づいていることが見てとれる。NbC/SBA-180とNbC/SBA-240の間でエッジ位置はほぼ同じであり、保持時間180 minでカーバイド化が完了したことがうかがえる。

水素化活性はNbC/SBA-0では発現しなかった。これはNbCが生成していないことに対応していると考えられる。一方、カーバイドの生成が見られる保持時間180 min以上のNbC/SBA-180では高い水素化能が発現したが、それよりも長時間保持したNbC/SBA-240になると活性は低下した。カーバイド種の調製の際には表面に炭素が析出し活性点を被覆することが知られている。そのため長時間のカーバイド化処理によって、カーバイド化度としては差異が見られなかったものの析出炭素により活性点が被覆され活性の低下につながったものと考えられる。

Nb  $L_3$ -edge XAFSのエッジ位置を用いることでNbのカーバイド化度に関する知見が得られた。粒径制御したNbC試料、ならびに析出炭素量を制御したNbC試料のNb  $L_3$ -edge XAFSを測定することで、より詳細な電子状態の議論も可能になり、カーバイド種の触媒作用の起源に近づけると期待される。

#### 論文・学会等発表 (予定)

[1] N. Ichikuni, F. Yanagase, K. Mitsuahara, T. Hara and S. Shimazu, 16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure: XAFS16

#### 文献

- [1] R. B. Levy and M. Boudart, *Science*, **181** (1973) 547.  
 [2] N. Ichikuni, F. Sato, S. Shimazu and T. Uematsu, *Top. Catal.*, **18** (2002) 101.  
 [3] S. Kodama, N. Ichikuni, K. K. Bando, T. Hara and S. Shimazu, *Appl. Catal. A*, **343** (2008) 25.  
 [4] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 6024.