

R1551

XAFS によるメソ細孔シリカ担持 Nb 触媒のカーバイド化過程の観察

XAFS studies on the carburization process of mesoporous silica supported Nb catalyst

一國 伸之^a, 柳ヶ瀬 史崇^a, 真嶋 佑樹^a, 光原 圭^b, 原 孝佳^a, 島津 省吾^a
 Nobuyuki Ichikuni^a, Fumitaka Yanagase^a, Yuki Majima^a, Kei Mitsuhashi^b, Takayoshi Hara^b, Shogo Shimazu^b

^a千葉大学大学院工学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Engineering, Chiba University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

Nb L₃-edge XAFS によってメソ細孔シリカ担体上に構築した NbC 種の状態分析を行った。XANES の形状および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。メソ細孔構造の違いによりカーバイド化度の進行に違いがあり、カーバイド化進行が早い試料は炭素析出量が多く、活性点被覆のため水素化触媒能が低下する傾向にあることが示唆された。

Mesoporous silica supported NbC catalysts were characterized by Nb L₃-edge XAFS. Conversion from corresponding oxide to the carbide species was detectable by the shape of XANES and edge-energy of XAFS spectrum. XAFS analysis revealed that the rate of carburization process was depended on the mesoporous structure of the support. The higher carburization rate catalyst tended to have the large amount of deposited carbon, and hence, to show the low hydrogenation activity.

Keywords: niobium carbide, catalyst, Nb L₃-edge XAFS, hydrogenation, deposited carbon

背景と研究目的: 持続可能な社会を成立させるためには有限な資源の有効利用が必要なことは言うまでもない。物質変換に必須である触媒は、この目的のためにさらなる高活性化が求められる。中でも、白金族元素はその高い触媒活性から幅広い利用例が見られるが、その希少資源性から代替触媒の開発は急務である。白金族類似の触媒作用を示すことから、前遷移金属カーバイド化合物は白金族代替触媒材料候補として注目されている。

前遷移金属カーバイド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り、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 SiO₂ 担体上に担持した Nb をカーバイド化することで、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、SBA-15 [4] という規則的メソ細

孔を有するシリカを担体とし、閉鎖循環系でカーバイド化処理することで、273 K でエチレン水素化活性を発現させることに成功した。この際、担持された NbC 種のカーバイド化を R1450 課題において Nb L₃-edge XAFS から求めたところ、TEY, PFY のデータを比較することで、NbC 粒子の表面のカーバイド化が完了することで高い水素化能が発現し、必ずしも粒子内部までのカーバイド化完了は必要でないことを明らかにした[5]。

本課題では、担持した Nb 酸化物種をカーバイド化処理した際のカーバイド化度を Nb L₃-edge XAFS から評価し、メソ細孔径の違いがカーバイド化度や触媒活性に及ぼす影響について検討した。

実験: メソ細孔シリカ SBA-15, MCM-41 は既報[4, 6]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_x/SBA (NbO_x/MCM) 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⁻¹ 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

(NbC/MCM) 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*, NbC/MCM-*t*)。Nb の担持量

は3 wt%とした。比較のためにメソ細孔を持たないシリカ (Aerosil, #200) を担体としたものも同様に調製した (NbC/SiO₂)。

Nb L₃-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Nb₂O₅, NbO₂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 L₃-edge XAFSの結果をFig. 1に示す。

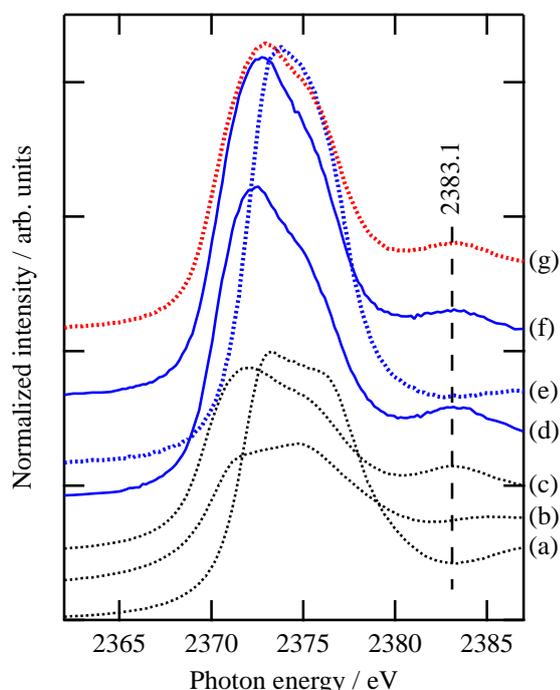


Fig. 1. Nb L₃-edge XAFS spectra in PFY mode for (a) bulk Nb₂O₅, (b) bulk NbO₂, (c) bulk NbC, (d) NbC/MCM-60, (e) NbC/SBA-60, (f) NbC/SiO₂-60 and (g) NbC/SBA-120.

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, NbO₂, Nb₂O₅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、個々のサンプルの形状は大きく異なっており、PFYのデータを用いた定性的な議論が可能と考えられる。

標準サンプルのNb₂O₅, NbO₂, NbCは、それぞれでXANES形状、エッジ位置の違いも明

確であるが、特にNbCになった場合に、2383.1 eVに特徴的な構造が見られるようになっており、これを見てもカーバイド化の進行がわかる。

カーバイド化保持時間を60 minに揃えた試料 (Fig. 1d-f) は、MCM-41担体とSiO₂担体でカーバイド種の生成が見られ、SBA-15担体 (Fig. 1e) はNb₂O₅とNbO₂の混合物のようであり、NbCの生成は見られない。SBA-15担体の場合、カーバイド化保持時間を60 minから120 minへと延長することでカーバイド種の生成が伺え (Fig. 1g)、カーバイド化に時間がかかったことがわかる。メソ細孔サイズは、今回調製したMCM-41は3.4 nm、SBA-15は8.1 nmであり、ガス拡散抵抗を考えると、むしろMCM-41担体上のNb種の方がカーバイド化に時間がかかるものと思われたが逆の結果であった。

オレフィンの水素化反応はNb酸化物では進行せず、NbCになって初めて反応が進行する。しかしながら、面白いことにカーバイド化が速やかに進行したNbC/MCM-60上では273 Kでのプロピレン水素化反応がほとんど進行せず、NbC/SiO₂-60の273 Kでのエチレン水素化反応は0.3 mmol·min⁻¹·g_{Nb}⁻¹と活性としては低かった。一方、カーバイド化の進行が遅かったSBA担体上のNbCについては、273 Kでのエチレン水素化反応初速度はNbC/SBA-60は0.01 mmol·min⁻¹·g_{Nb}⁻¹と低活性であったものの、NbC/SBA-120では1.9 mmol·min⁻¹·g_{Nb}⁻¹と極めて高い活性が得られた。SBA-15担体上の60 minカーバイド化処理のものの活性が低かった原因はNbCが生成していないことで説明できるが、SiO₂担体やMCM-41担体上のNbCの低活性については他の要因が考えられる。

カーバイド化処理が過剰に行われると、触媒表面には余剰の炭素が析出するようになり、活性サイトを被覆し活性低下が見られるようになることが知られている。SiO₂担体やMCM-41担体上のNb種はカーバイド化が早く進行するため、60 min保持では既に炭素析出が始まってしまい、そのために触媒活性が低くなったものと考えられる。実際に、カーバイド化処理時に水素圧を変化させず、メタン圧を減少させカーバイド化処理を行ったNbC/MCMではプロピレン水素化反応に活性を示すようになっていることから、炭素析出を抑制させたカーバイド化処理が重要であることが示唆される。

MCM-41担体を用いた場合、ガス拡散の間

題から、カーバイド化の進行には不利と考えられたが、細孔内で比較的小さい粒子の状態 で担持されたために、カーバイド化が早く進行したのではないかと考えられる。

Nb L₃-edge XAFS から Nb のカーバイド化度に関する知見が得られた。触媒活性と対応させることで、高活性な NbC 触媒を得るためには、析出炭素量を抑制したカーバイド化処理が重要であることがわかった。析出炭素量を制御した試料ならびにカーバイド化度を制御した試料の Nb L₃-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、貴金属代替触媒としてのカーバイド触媒の開発が可能になると期待される。

論文・学会等発表（予定）

[1] N. Ichikuni, F. Yanagase, K. Mitsuhara, T. Hara and S. Shimazu, 1st French Conference on Catalysis: FCCat (2016.5.23-27, Fréjus, France).

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.

[5] N. Ichikuni, F. Yanagase, K. Mitsuhara, T. Hara and S. Shimazu, *J. Phys.: Conf. Ser.*, in press.

[6] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Schepppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10834.