

## Fe 添加により調製した NbN 触媒の Nb および Fe K-edge XAFS による構造解析 (千葉大院工) ○一國伸之, 若井揚子, 原孝佳, 島津省吾

### 1. 緒言

前遷移金属ナイトライドは金属原子間に窒素が侵入することにより生成する化合物である。この化合物は 8-10 族遷移金属と結晶構造や物性の類似性から、触媒材料としての応用が期待されている物質である。我々は担持 Nb 触媒に Fe を添加することで、 $N_2-H_2$  混合ガス流通下 1173 K で NbN を調製することに成功している<sup>1)</sup>。本研究では Fe の還元状態を制御することで Nb の窒化制御を試みた。

ナイトライドの調製には通常 Temperature Programmed Reaction (TPR)法が用いられ、反応ガス流通下、比例昇温し最終温度で保持することによりナイトライドを得る(Fig. 1 点線)。本研究では Fe の還元進行を促進するために最終温度保持前に中間保持を行った(Fig. 1 実線)。中間保持温度は Fe の還元度に影響するが、これが Nb の窒化度に与える影響を、Nb 及び Fe K-edge XAFS から解析した。

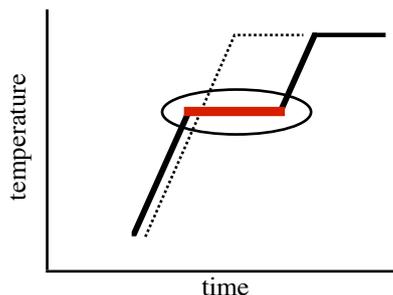


Fig. 1. Temperature program for nitrating process.

### 2. 実験

担体に  $SiO_2$  (Aerosil, #200), Nb 前駆体に peroxoniobic acid, Fe 前駆体に ferrocene acetic acid (FAA)を用い、逐次含浸法により、Nb 酸化物前駆体 Nb(FAA)/ $SiO_2$  を得た。これらを 25%  $N_2/H_2$  ガス流通下、 $10 K \cdot min^{-1}$  で比例昇温し、最終温度 1173 K で 60 min 保持することで担持 NbN へと変換した。比例昇温の途中で 873 K または 973 K で中間保持を行った (e. g. NbN(FAA)/ $SiO_2$ -873K)。Nb および Fe K-edge XAFS は KEK-PF, BL-12C にて測定した (No. 2008G638)。

### 3. 結果と考察

Fe K-edge XANES を Fig. 2 に示す。調製した触媒は 7130, 7140 eV 付近に Fe foil に類似のバンドが観測できるが、中間保持温度を上

昇させた -973 K 触媒の方が、ピークが大きくなっていることがわかる。すなわち、Fe は中間保持温度の上昇により、還元が進行していることがわかる。

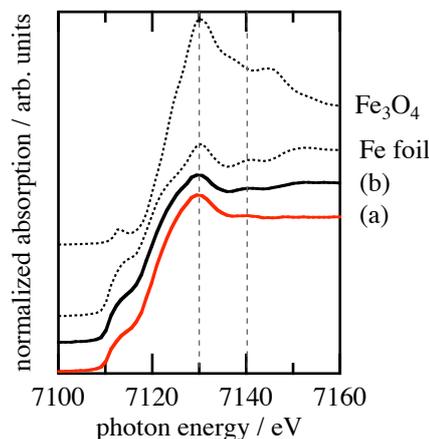


Fig. 2. Fe K-edge XANES spectra for (a) NbN(FAA)/ $SiO_2$ -873K, (b) NbN(FAA)/ $SiO_2$ -973K and reference compounds.

Nb K-edge EXAFS の FT 図を Fig. 3 に示す。CF 解析を行ったところ、Nb-N の配位数は -873 K 触媒では 5.1, -973 K 触媒では 5.8 となり (bulk は 6), -873K 触媒よりも -973 K 触媒の方が Nb の窒化がより進行していることがわかった。Nb 酸化物から NbN への転換を促進させるには Fe の還元がキーになることを見出した。

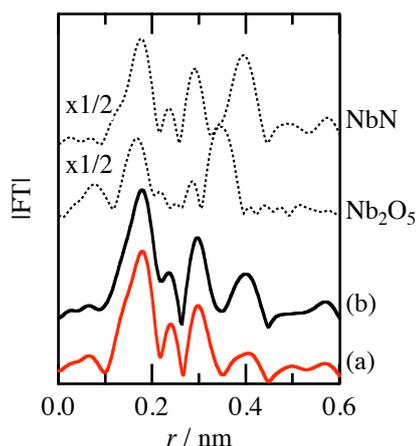


Fig. 3. FT of Nb K-edge EXAFS oscillations for (a) NbN(FAA)/ $SiO_2$ -873K, (b) NbN(FAA)/ $SiO_2$ -973K and reference compounds.

1) N. Ichikuni, H. Matsumoto, H. Haneishi, K. K. Bando, S. Shimazu, *AIP Conf. Proc.* **882** 639 (2007).