

Mo カーバイド微粒子の調製と XAFS による構造解析

XAFS study on the Mo carbide nanocluster catalyst

一國伸之¹, 石澤英樹¹, 原孝佳¹, 島津省吾¹

¹ 千葉大院工

【緒言】前遷移金属カーバイドは 8-10 族遷移金属と類似の触媒作用を示すことから、貴金属代替材料として注目されている。一般にカーバイド種の調製には、対応する酸化物を CH₄-H₂ ガス流通下、高温処理を施すが、そのために凝集が避けられず大きな粒子となってしまう。本研究では、メソ細孔シリカの細孔構造に着目し、これを担体とすることで、Mo カーバイド (MoC) 微粒子触媒の調製を目指した。

【実験】CTMABr をテンプレートとしたメソ細孔シリカ MCM-41 を合成し、MoCl₅ を前駆体として Mo 種を担持した (Mo/MCM)。細孔のない SiO₂ (Aerosil, #200) を担体とした触媒 (Mo/NPS) も調製した。これらを閉鎖循環系反応装置にて、CH₄-H₂ 混合ガス下、10 K·min⁻¹ で 1073 K まで比例昇温し、1 h 保持することで MoC 種を得た (MoC/MCM, MoC/NPS)。カーバイド化ガスの CH₄ 割合を触媒名に付記した (例 MoC/NPS-C75)。試料はセルに封じ切り、AR NW10A にて Mo K-edge XAFS を透過法により測定した (#2010G064)。

【結果と考察】Fig. に Mo K-edge XANES スペクトルを示す。各触媒中の Mo 種の化学組成を、β-Mo₂C, MoO₂ のスペクトルの線形結合により求めたところ、MoC/MCM では 65-74%, MoC/NPS では 70-80% というカーバイド化度であった。

それぞれの担体で最もカーバイド化度が高かった MoC/MCM-C50 と MoC/NPS-C75 の EXAFS から Mo-(C)-Mo 配位数を求めたところ、前者で 7.3±0.8, 後者で 8.1±0.9 であった (バルクは 12)。TEM 観測からも MCM

担体を用いたものでは平均粒径が 1.4 nm と小さいことが見出された。

メソ細孔シリカを担体とすることで、ナノサイズ MoC クラスタを構築することに成功した。

【謝辞】本研究は徳山科学技術振興財団の助成を受けて行われた。また、TEM 測定には謝博士、佃教授 (北大) に協力いただいた。

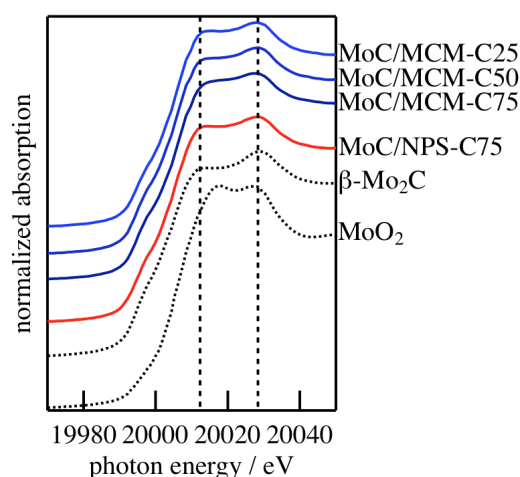


Fig. Mo K-edge XANES spectra for MoC catalysts and reference compounds.