



窒素分子からのアンモニア合成に有効な担持金属クラスター触媒の XAFS による構造解析

上口 賢

理化学研究所 環境資源科学研究センター

キーワード：アンモニア合成，モリブデン，担持クラスター，XAFS

1. 背景と研究目的

世界中で使われる肥料や窒素化成品の原料であるアンモニアは工業的にはハーバー・ボッシュ法により合成されているが、この方法は高温高压条件を要するため、新しい触媒の開発による反応条件の温和化が期待されている。これまで筆者らは硫黄やハロゲンを配位子とする多核金属クラスターが様々な反応の触媒となることを報告している^[1]。最近になりモリブデン (Mo) のクラスターを無機担体に担持し水素気流下加熱活性化処理するとアンモニア合成の触媒となることを見いだした。本研究では様々な担持 Mo 触媒について XAFS を測定し局所構造を調べた。

2. 実験内容

種々の担体に Mo クラスターを担持させ、常圧の水素気流下で加熱活性化処理後、10 気圧の窒素/水素混合ガスを 400 °C で流通・反応させた。反応後の試料をグローボックス中でガラス製のセルに封入し、Mo K-edge を用い透過法または蛍光法で XAFS を測定した。

3. 結果および考察

種々の Mo クラスター担持体の反応後の EXAFS フーリエ変換スペクトルを Fig.1 に示す。ZSM5 型ゼオライト担体を用いた触媒では (Fig.1(a,b))、SiO₂/Al₂O₃ 比によらず体心立方格子 (bcc) 構造の Mo 結晶 (Fig.1(h)) と同様のスペクトルが得られており、bcc 構造をとる Mo 粒子の担体上への形成が示唆される。これに対し Y 型ゼオライト担体を用いた触媒では (Fig.1(c-f))、SiO₂/Al₂O₃ 比や Mo 担持率によらず、ZSM5 担体触媒と比べ最近接の Mo-Mo 領域 (2.0-3.0 Å) のピーク形状が異なり強度も小さいことから、微小でかつ bcc 構造と異なる Mo 粒子の生成が示唆される。一方、CeO₂ 担体を用いた触媒では (Fig.1(g))、最近接の Mo-Mo 領域のピーク形状や強度は Y 型担体触媒と同様だが、最近接の Mo-O 領域 (1.6-2.0 Å) のピークがより顕著になり、他の担体触媒に比べ Mo クラスターに O が多数配位していることが示唆された。現在これらの局所構造とアンモニア合成活性との関連を検討中である。

4. 参考文献

1. S. Kamiguchi, et al., *Metals*, **4**, 84 (2014).

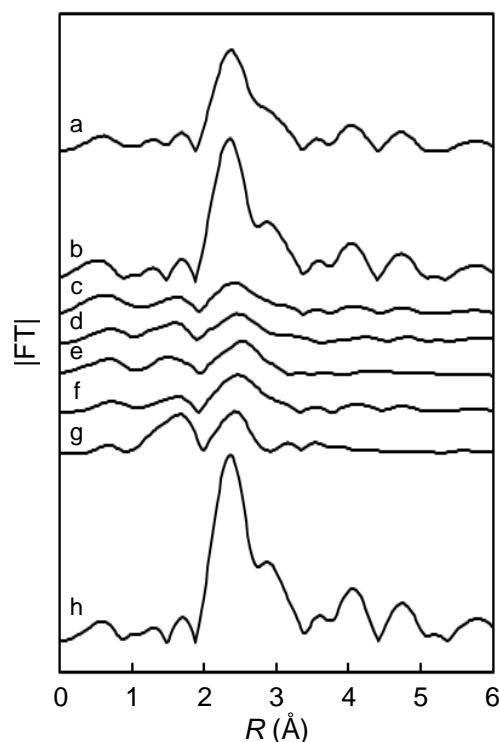


Fig.1 Fourier transformed EXAFS spectra of Mo-clusters supported on (a) ZSM5 (low-silica, Mo loading = 2.4 wt%), (b) ZSM5 (high-silica, Mo loading = 2.4 wt%), (c) Y (low-silica, Mo loading = 2.4 wt%), (d) Y (high-silica, Mo loading = 0.5 wt%), (e) Y (high-silica, Mo loading = 2.4 wt%), (f) Y (high-silica, Mo loading = 4.7 wt%), and (g) CeO₂ (Mo loading = 2.4 wt%) after reaction with N₂/H₂ at 400 °C and 10 atm. The spectrum of (h) Mo-foil is also shown.