



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，In-situ XAFS

1. 背景と研究目的

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。これまで筆者らは分子性のモリブデン (Mo) クラスターをゼオライトに担持し、水素気流下加熱処理後、窒素/水素混合ガスを流通・反応させるとアンモニアが触媒的に生成することを見いだした。また、各処理後の試料をグローブボックス中でガラス製のセルに封入し XAFS を測定することにより、クラスターの局所構造の変化を調べてきた。しかしながら、こうした *ex-situ* 測定ではグローブボックス中に含まれる極微量の酸素や湿気等により試料が侵される危険性があり、得られる局所構造が実際の触媒反応において各処理を連続的に行う際の局所構造と一致していない可能性がある。そこで、本研究では *in-situ* で水素処理した担持クラスターについて XAFS を測定し、*ex-situ* 測定の結果と比較した。

2. 実験内容

Mo クラスターを Y 型ゼオライトに担持させて得られたクラスター担持体を内径 7 mm の金属セルに入れてペレット状に成形後、金属セルを石英製のサンプルホルダーに入れ、ホルダーを電気炉に挿入した。水素を流通させながら昇温し、オンライン質量分析計で配位子が完全に脱離したのを確認後、室温まで降温させながら Mo *K*-edge を用い透過法で XAFS を測定した。

3. 結果および考察

EXAFS フーリエ変換スペクトルを Fig.1 に示す。*in-situ* 測定試料においてスペクトル強度が温度の低下につれ増加したのは、低温では原子の熱的振動の低減によりデバイ・ワラー因子が減少し EXAFS 振動の減衰が弱まったことに起因する。一方、スペクトルの形状については、特に最近接の Mo-Mo 領域 (2.0–3.0 Å) における形状など降温しても大きな変化が見られなかった。この形状は水素処理後の試料の *ex-situ* 測定の結果と大きくは変わらず、フィッティングにより得られた Mo-Mo 距離も *in-situ* 測定試料 (2.82 Å) と *ex-situ* 測定試料 (2.85 Å) でほぼ同じであった。これらのことから、*ex-situ* 測定により得られた EXAFS 領域におけるクラスターの局所構造の結果は実際の触媒反応における局所構造を反映していると結論づけられた。

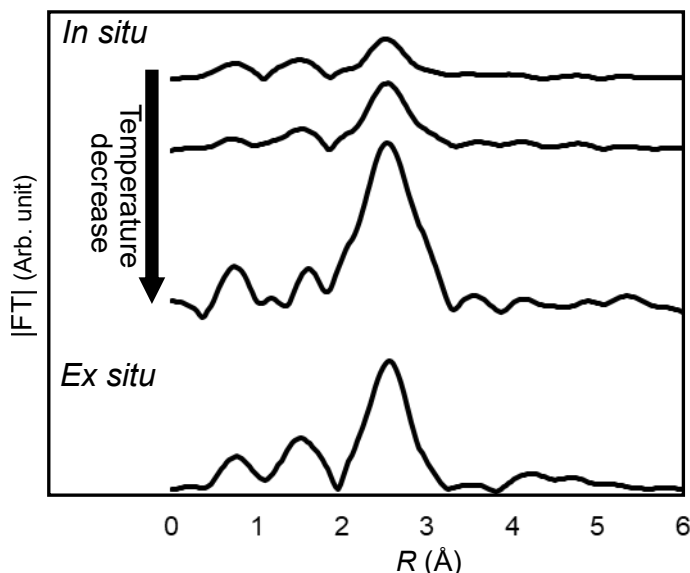


Fig.1 Fourier transform of *in-situ* and *ex-situ* EXAFS spectra of Mo-cluster supported on Y-zeolite. In the *in-situ* experiments, the cluster was heat-treated with flowing hydrogen, followed by cooling to 40 °C.