



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

ハーバー・ボッシュ法に代わり温和な条件下でアンモニアを合成する新しい触媒の開発は人類の喫緊の課題である。筆者らは分子性のモリブデン（Mo）クラスターの無機担体担持体が水素気流下加熱活性化処理によりアンモニア合成反応の触媒となることを見いだした。特に HY ゼオライトを担体に用いた担持体ではアンモニア生成活性が高くなる。最近、HY ゼオライト担持体に第一遷移金属（M）と希土類酸化物を添加後、同様に処理して得られる触媒が著しく高いアンモニア生成活性を示すことを見いだした。本研究では M を添加した Mo 触媒について XAFS 測定を行い M 非添加 Mo 触媒との比較を行った。

2. 実験内容

Mo クラスターの HY ゼオライト担持体または非担持体に第一遷移金属（M）錯体等を添加し、得られた M 添加 Mo 触媒前駆体を水素気流下加熱活性化処理後、300 °C で 10 気圧の窒素/水素混合ガスを流通させアンモニア合成反応を行った。反応後の試料を大気に曝すことなくグローボックス内に移した後、ガラス製セルに封入し Mo K-edge を用い 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。HY ゼオライト担持体に M を添加した触媒のスペクトル（Fig.1(a)）は体心立方格子（bcc）構造の Mo 結晶のスペクトル（Fig.1(e)）と同じ形であり、非担持体に M を添加した触媒のスペクトル（Fig.1(b)）とほとんど変わらなかった。以前測定した M 非添加 HY ゼオライト担持体では（Fig.1(c)）最近接 Mo-Mo 領域（2.0–3.0 Å）のピークが小さくクラスターの凝集が阻止されていることから、M 添加触媒の場合 HY ゼオライトがクラスターの凝集を阻止できていないことがわかった。M 非添加触媒の場合、担体を HY ゼオライトから HZSM5 ゼオライトに変えるとクラスターの凝集により最近接 Mo-Mo 領域のピークが大きくなり（Fig.1(d)）、それと同時にアンモニア生成活性が低下することから、クラスターを凝集させず高分散に担持することが高い活性の発現に有効であると考えている。M 添加 HY ゼオライト担持体ではクラスターが凝集しているにもかかわらず M 非添加 HY ゼオライト担持体に比べ同一反応条件下で既に 10 倍以上の高い活性を示しており、HY を他の担体に変えクラスターの凝集を阻止できれば M 添加 Mo 触媒のさらなる活性の向上が期待できると考えている。

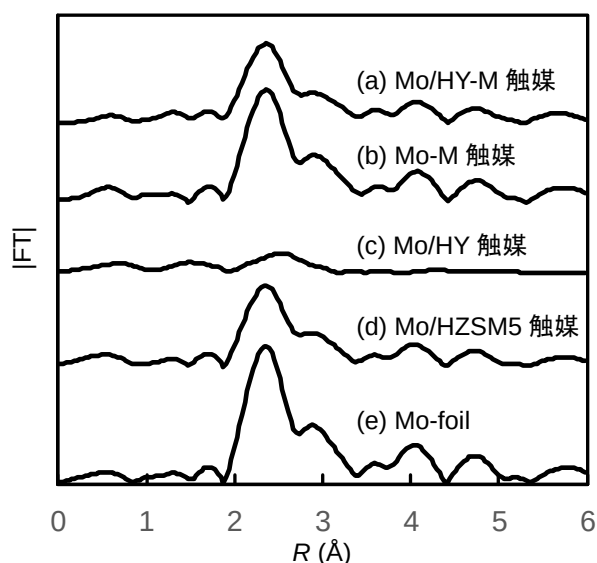


Fig.1 Fourier transformed EXAFS spectra of various Mo catalysts.