



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。筆者らは分子性モリブデン（Mo）クラスター^[1]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てきた。さらに、触媒活性種に関する情報を得るため主に合成反応後の試料について XAFS 測定を行ってきた。しかしながら、活性化処理や合成反応の過程で起こりうる構造の変化を知るために担持後や活性化処理後の試料について測定することも重要である。本研究では 2.0 nm 以上の大きな細孔径を有する MCM41 に担持した Mo 触媒についていろいろな段階における試料の XAFS を測定した。

2. 実験内容

担体に Mo クラスターを担持させた試料、および担持後の試料を常圧の水素気流下加熱活性化した試料、担持と活性化に引き続き 10 気圧 400 °C で窒素/水素混合ガスを流通・反応させた試料を調製した。厚さ 0.3 mm の窓を有するガラス製のセルに上記試料をグローボックス中で封入し透過法により XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

測定した Mo K-端の XAFS スペクトルと EXAFS フーリエ変換スペクトルを各々 Fig.1 および Fig.2 に示す。MCM41 を担体とする触媒の XAFS スペクトルは、前駆体（Fig.1(a)）と比べ担持後（Fig.1(b)）では変化しないが活性化後（Fig.1(c)）では変化し、その後は合成反応を経てもほとんど変化しなかった

（Fig.1(d)）。EXAFS フーリエ変換スペクトルについても同様であった（Fig.2）。これは以前測定した HY ゼオライトや HZSM5 担体の場合と同様の傾向であった。これらのことから、MCM41 に担持した Mo クラスターについても活性化によって生成した触媒活性種が合成反応中も保持されることが示された。

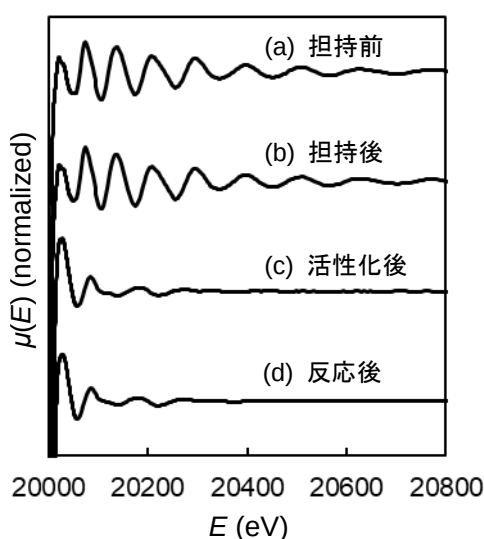


Fig.1 XAFS spectra after background subtraction and normalization

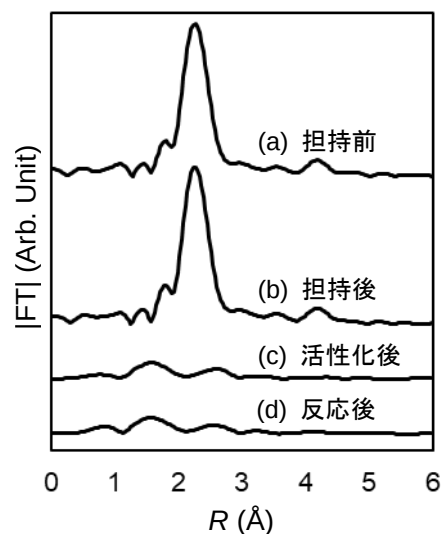


Fig.2 Fourier transformed EXAFS spectra

4. 参考文献

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