



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]の種々の担体への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いる。最近、クラスター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。今回は種々の担体を用いた Mo 担持体に M および希土類酸化物を添加した触媒について XAFS 測定を行い構造を調べた。

2. 実験内容

Mo クラスターの種々の担体への担持体に第一遷移金属(M)と希土類酸化物を添加し、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 を用い蛍光法にて XAFS を測定した。

3. 結果および考察

測定した Mo K-端の EXAFS フーリエ変換スペクトルを Fig.1 に示す。いずれの試料についても $R = 2.5 \text{ \AA}$ 付近に最大のピークが現れた。Y 型ゼオライト担持体 (Fig. 1(b,c)) ではピークの位置および形状が Mo foil のそれら (Fig. 1(a)) とほぼ同じであった。Mo 原子が Mo foil と同一の第一および第二近接位置にあると仮定しカーブフィッティングを行うと収束解が得られたことから、クラスターの凝集による Mo 金属結晶の生成が顕著であることがわかる。一方、炭素(グラフェン系)担体担持体 (Fig. 1(d)) では同様の仮定のもとでも収束解が得られず、第一遷移金属(M)が第一近接位置にあると仮定してカーブフィッティングを行うと収束解が得られたことから、Mo-M 結合の形成が示された。炭素担体担持体では Y 型ゼオライト担持体に比べアンモニア合成に対する活性が概して高かったことから、Mo クラスターの過度の凝集の阻止や Mo-M 結合の効果的な形成が高活性の要因である可能性が示唆された。今後は炭素担持体における Mo-Mo 結合の存在の有無や M 周りの局所構造の解明を進める予定である。

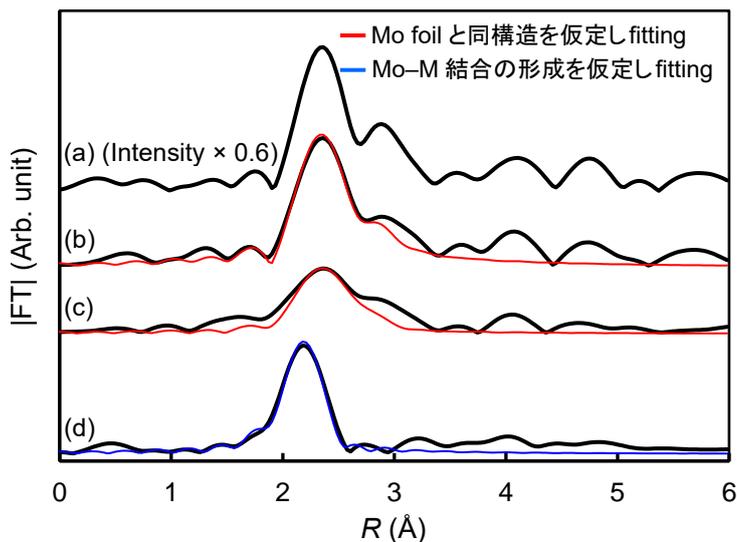


Fig.1 Fourier transformed EXAFS spectra of (a) Mo foil, (b) Mo@Y-M¹-Basic oxide, (c) Mo@Y-M²-Basic oxide, and (d) Mo@C³-M²-Basic oxide. ¹⁾ Oxide precursor was used. ²⁾ A complex precursor was used. ³⁾ Carbon support (graphene-type).

4. 参考文献

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