



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。これまで筆者らは多金属構造を有するモリブデン (Mo) クラスター前駆体^[1]を種々の担体に担持し、水素気流下加熱活性化処理後、窒素/水素を反応させるとアンモニアが効率的に生成することを見いだしている。最近、前駆体としてクラスターの代わりに単核構造を持つ Mo 錯体を用いるとアンモニアの生成効率が大きく下がることを見いだした。そこで今回は Mo 単核錯体を担持させた触媒について XAFS 測定を行い構造を詳細に調べた。

2. 実験内容

担体に Mo 単核錯体を担持させた試料、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・反応させた試料を別々に調製した。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 Mo K-端の XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

活性化後および反応後の試料について、規格化した XAFS スペクトルを Fig. 1 に示す。単核錯体を前駆体とした場合にはクラスターに比べ、20050 eV 付近の振動が大きく、20300 eV より高エネルギー領域の振動が異なっていることがわかる。また、EXAFS フーリエ変換スペクトルにおいても、クラスターに比べ単核錯体を前駆体とすると最近接 Mo-Mo 領域 ($R = 2.0\text{--}3.0 \text{ \AA}$) のピークが小さくなった。このことから単核錯体を前駆体とすると活性化により小さな粒径の Mo 種が生成することがわかった。現在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).

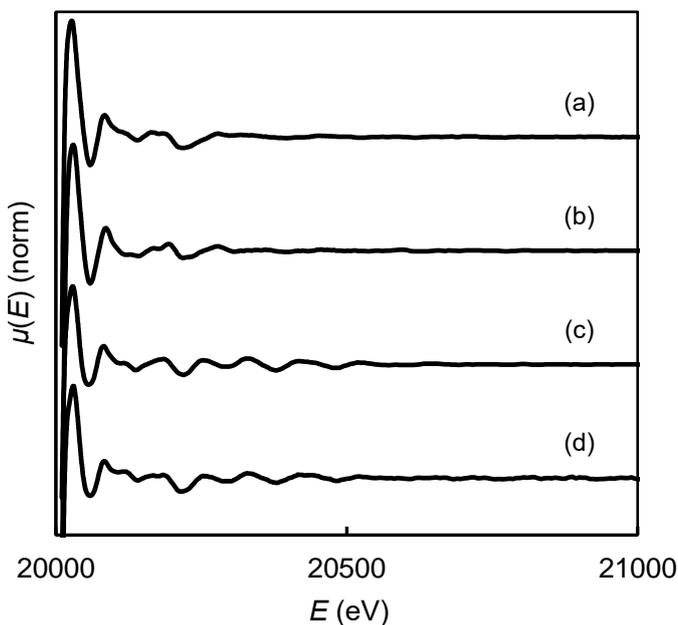


Fig.1 XAFS spectra after background subtraction and normalization of mononuclear Mo on a porous silica (a) after H₂-activation and (b) NH₃-synthesis. The spectra of Mo cluster on the porous silica (c) after H₂-activation and (d) NH₃-synthesis are also shown.