



X線吸収分光によるアンモニア合成触媒の活性点構造解明

永岡勝俊¹, 佐藤勝俊²

1 名古屋大学大学院工学研究科, 2 京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点

キーワード：再生可能エネルギー, エネルギーキャリア, ルテニウム, バリウム

1. 背景と研究目的

近年, 再生可能エネルギーの貯蔵と輸送を目的にエネルギーキャリアとしてのアンモニアに注目が集まっており, これにともなって再生可能エネルギーの利用に適した温和な条件下でアンモニアを合成することが可能な高活性触媒の開発が期待されている. 我々のグループでは比較的温和な条件で高いアンモニア合成活性を示すことが知られている Ru に注目し, 工業的に取り扱いが容易な酸化物系の触媒の開発を行ってきた. その結果, La と Ce の複合希土類酸化物に Ba をドーピングした担体を用い, これに Ru を担持した触媒 (Ru/Ba/LaCe_x) を高温で還元処理することで, 従来型の酸化物系触媒を大きく上回るアンモニア合成速度を示すことを報告した^[1]. 本触媒では高温還元処理によって構築される活性点の特殊な構造が高活性の起源であることが示唆されているが, その中で Ba がどのような化学状態をとっているかは十分に明らかになっていなかった. 本実験では種々の温度で還元処理した触媒について Ba L₃ 吸収端の XANES 測定を行い, Ba の化学状態について検討を行った.

2. 実験内容

大気中の CO₂ や水蒸気の影響を避けるため, 各温度で還元処理した触媒をグローブボックス内で BN と混合し, 直径 10 mm のディスクに成形した. 作成したディスクを不活性ガス雰囲気下でプラスチックバックに封入し, 開封することなく, あいち SR にて透過法で XAFS スペクトルを測定した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に Ba L₃ 吸収端の XANES スペクトルを示す. 基本的に Ba は+2 価の状態をとるためホワイトラインの形状に大きな差は観測されない. そこで, 5260 eV 付近のスペクトル形状に注目した^[1]. 未還元の Ru/Ba/LaCeO_x 中の Ba 種は 5260 eV 付近に特徴的な形状を示し, 標準試料との比較から BaCO₃ の状態であることがわかった. 還元処理によってこの位置の形状は変化し, 500°C で処理した後は BaO と Ba(OH)₂ に類似した形状を示す様になった. これは, 還元処理によって BaCO₃ の分解が進行したことを示唆している. 更に高温で還元処理することによって, 5263 eV 付近に新たなピークが出現した. これは, BaCeO₃ が示す特徴とよく一致しており, 高温で還元処理することによって Ba が担体の主成分である Ce あるいは La の一部と反応した複合酸化物を形成したことが示唆された.

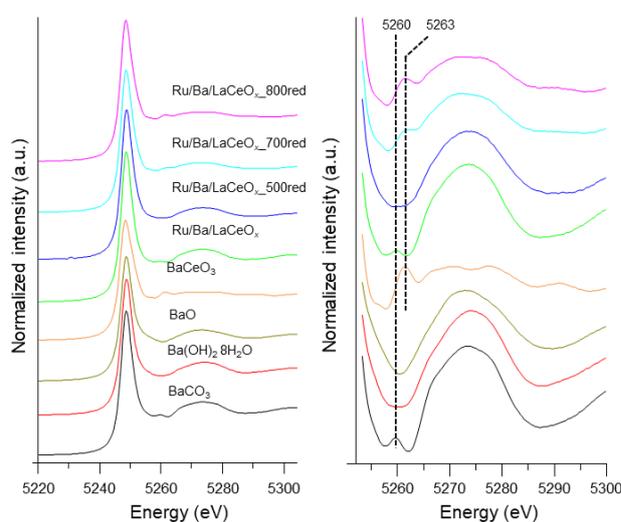


Fig. 1 Ru/Ba/LaCeO_x の XANES スペクトル

4. 参考文献

1. K. Sato *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8 (2020) 2726-2734.
2. A.A. Finch *et al.*, *Chem. Geol.*, 270 (2010) 179-185.