



# 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。筆者らは最近分子性モリブデン (Mo) クラスター<sup>[1]</sup>の種々の担体への担持体に遷移金属 (M) と希土類酸化物を添加し、水素気流下加熱活性化処理を施すと、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。今回はクラスターの担持手法の違いによる構造への影響を XAFS 測定により調べた。

## 2. 実験内容

Mo クラスターをいくつかの種類炭素担体(グラフェン系)に混合法または含侵法にて担持し、第一遷移金属 (M) と希土類酸化物を添加後、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し、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

1 種の担体について測定した Mo K-端の EXAFS フーリエ変換スペクトルを Fig.1 に示す。いずれの調製法で担持を行っても  $R = 2.5 \text{ \AA}$  付近に最大のピークが現れた。混合法により調製した触媒 (Fig. 1(b)) 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、クラスターが凝集し Mo 金属結晶が生成したことがわかる。一方、含侵法により調製した触媒 (Fig. 1(c)) 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 結合の形成が示唆された。同様の傾向は他の種類の担体でも見られた。現在アンモニア生成活性との関連を検討中である。

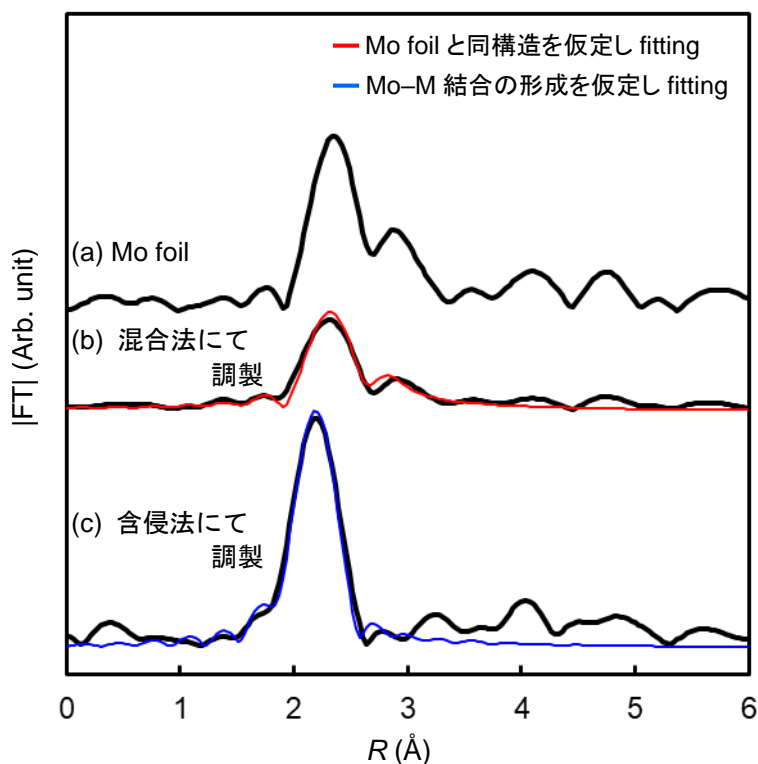


Fig.1 Fourier transformed EXAFS spectra.