



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(IV)

佐藤勝俊, 恵良康平, 永岡勝俊
名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：再生可能エネルギー, グリーンアンモニア, 非貴金属, コバルト

1. 背景と研究目的

工業的アンモニア合成プロセスの主流となっているハーバーボッシュ法では、バルク状の鉄 (Fe) にプロモーターを加えた触媒が用いられている。バルク状の金属は重量あたりの表面積が少ないため反応速度の面で不利であり、ナノ粒子担持型の触媒とすることで活性の向上が期待できる。我々はこれまでの研究の知見を活かし^[1], MgO 担持型の Fe ナノ粒子触媒を調製し、これに強塩基性元素をプロモーターとしてを加えることで高活性な非貴金属系触媒を開発することを試みた。本課題ではあいち SR の高輝度 X 線を用いた XAFS 測定によって、塩基性元素のドーブが Fe の化学状態に与える影響を検討した。

2. 実験内容

Fe/MgO 触媒は既報の Co/MgO 触媒の方法に沿って調製した^[1]。調製した触媒を適量の窒化ホウ素と混合して直径 7 mm のディスクとして成形し、これを 700°C で 1 時間、水素還元処理した。大気中の酸素等の影響を避けるため、還元処理後のサンプルは高純度 Ar で満たされたグローブボックス内で回収、プラスチックバックに封入した。これをあいち SR まで持参し、開封することなく BL11S2 にて透過法により Fe K 吸収端の XAFS スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に触媒の還元処理前後の Fe K XANES スペクトルを示す。まず、還元前の状態を比較すると、塩基性元素のドーブがない Fe/MgO 触媒の XANES スペクトルは α -Fe₂O₃ のそれと概ね一致し、Fe は +3 価の状態が存在することが示唆された。一方塩基性元素をドーブした触媒では、+2 価の Fe を含む Fe₃O₄ に近い状態で存在しており、Fe の酸化が抑制されていることがわかった。さらに、還元後の触媒の解析を行った。どちらの触媒も還元前と比べて、ホワイトラインの強度が低下する一方、Fe⁰ で特徴的な 7115 eV 付近のプレッジの強度が増加する様子が観測され、Fe の一部が金属状態にまで還元されていることがわかった。さらに、liner combination fitting による解析を行ったところ、ドーブのない触媒のスペクトルは FeO, Fe₂O₃ と Fe⁰ で、塩基性元素をドーブした触媒のスペクトルは、FeO と Fe⁰ で概ねフィッティングすることができ、Fe⁰ の割合はそれぞれ約 30 %, 48 %であった。以上の結果から、塩基性元素のドーブが Fe の化学状態に影響を与えること、特に Fe 種の金属への還元を促進することが示唆された。

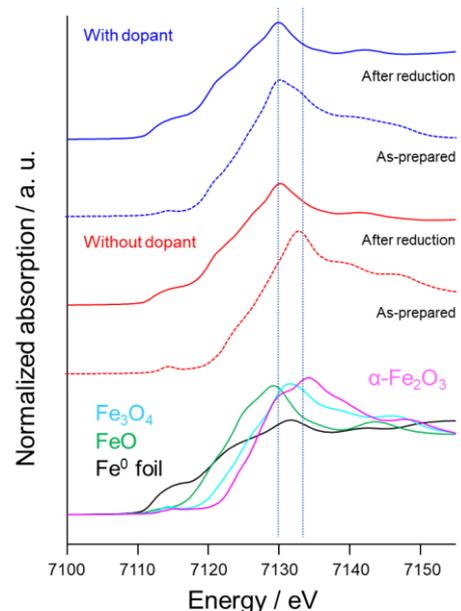


Fig. 1. Fe K 吸収端の XANES スペクトル。

4. 参考文献

1. K. Sato, S. Miyahara, K. Tsujimaru, Y. Wada, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Inazu, H. Mohri, T. Iwasa, T. Taketsugu, K. Nagaoka, *ACS Catalysis*, **11** (2021) 13050-13061.