



高機能担体を複合させた担持金属クラスター触媒の XAFS による構造解析

上口 賢¹, 岩崎 秀治²

1 理化学研究所, 2 株式会社クラレ

キーワード：アンモニア合成, モリブデンクラスター, 高機能担体, XAFS

1. 測定実施日

2022 年 5 月 20 日 BL11S2 (1 シフト)
2022 年 9 月 29 日 BL11S2 (1 シフト)
2022 年 9 月 30 日 BL11S2 (2 シフト)
2022 年 11 月 17 日 BL11S2 (2 シフト)
2022 年 11 月 18 日 BL11S2 (2 シフト)

2. 概要

アンモニアは肥料や窒素化成品の原料、水素のキャリア、燃料として極めて重要な物質である。我々はこれまでにモリブデン (Mo) の金属クラスターのクラレ社製担体担持体と第二金属添加物の塩基性酸化物担持体の複合体が温和な条件下で高効率にアンモニアを合成することを見いだした。本課題では XAFS 測定により上記複合体の構造を調べ、得られた情報を触媒の改良に生かすことを目的とした。その結果、

- 1) アンモニア合成時にはクラスターが体心立方格子 (bcc) 構造をとる Mo 金属微結晶状態にあること、
 - 2) クラスターの粒径が小さいほどアンモニア生成速度が高くなること、
- の 2 点が明らかとなった。

3. 背景と研究目的

アンモニアの用途は世界中の肥料や窒素化成品の原料、クリーンなエネルギーである水素のキャリア、燃焼時に二酸化炭素を排出しない燃料など、多岐にわたる。特に後者の 2 つは我が国のカーボンニュートラル政策に直結する産業的・社会的に極めて重要な用途である。アンモニアの工業的合成に現在用いられているハーバー・ボッシュ法は高压高温条件を必須としており、温和な条件下での合成技術の開発は人類の至上命題である。しかしながら、近年様々な高活性アンモニア合成触媒が開発されているものの、高価な貴金属元素あるいは酸素・湿気に極めて不安定な担体や添加剤の利用がコストや安全の面で問題となっている。

我々はこれまでに比較的安価な Mo の金属クラスターと第二金属添加物、およびこれらを担持する酸素・湿気に安定な 2 種類の担体を複合した触媒が高効率にアンモニアを生成することを見いだした。さらに、最近になり、クラスターの担体として高比表面積を有するクラレ社製の担体を用いると、反応がより低压低温条件下で高効率に進行することを見いだした。本課題では XAFS 測定により上記複合触媒の構造を調べ、得られた情報を触媒の改良・設計に生かすことを目的とした。

4. 実験内容

クラレ社製担体に対し前駆体である分子性 Mo クラスター錯体を固体状態のまま混合（混合法）、もしくは両者を不溶性溶媒に懸濁させ攪拌および減圧下溶媒留去により混合（懸濁法）し、担持した。ついで、得られたクラスター錯体担持体と第一遷移金属の希土類酸化物担持体を上記同様の混合法も

しくは懸濁法により混合した。得られた4成分複合体を水素気流下加熱活性化処理し、300℃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ブ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。解析についてはRIGAKU REX2000¹¹を用いて行った。

5. 結果および考察

クラスター錯体担持体および複合体を各々懸濁法および混合法で調製した試料のFT-EXAFSスペクトルをFig.1に示す。調製後の試料(Fig.1a)はMoクラスター錯体前駆体(Fig.1b)と同じスペクトルを与えた。活性化処理後(Fig.1c)やアンモニア合成反応後の試料(Fig.1d)は体心立方格子(bcc)構造をとるMo金属(Fig.1e)と似た形状のスペクトルを与えたが、ピーク強度はMo金属と比べ小さいことから、Mo金属微結晶が生成したと考えられる。一方、Mo原子の近傍に第二金属原子の存在が明確には確認されなかった。同様の傾向はクラスター担持体と複合体を共に混合法もしくは共に懸濁法で調製した試料や懸濁法において攪拌条件を変えた試料についても観察された。

次に、種々の試料についてアンモニア合成後のFT-EXAFSスペクトルをFig.2に示す。クラスター担持体を懸濁法で、複合体を混合法で調製した試料(Fig.2a)と比べ、クラスター担持体と複合体を共に懸濁法で調製すると $R = 2.0 \sim 3.3 \text{ \AA}$ におけるピーク強度が小さくなり(Fig.2b)、より小さなMo金属微結晶が生成したことがわかる。一方、Moの含有率を増やすとピーク強度が増加しており(Fig.2c)、これはMo原子の凝集が促進されて、より大きなMo金属微結晶が生成したことを示している。しかしながら、活性化処理時の温度上昇速度を遅くすると再びピーク強度が小さくなり(Fig.2d)、凝集が抑えられることがわかった。ピーク強度が小さいほど概ねアンモニア生成速度が高くなることから、凝集の抑制による小さなMo金属微結晶の形成が高い生成速度の発現に不可欠であることが示唆された。

6. 今後の課題

以前Moクラスターの担体として多孔質シリカを用いた際、活性化処理後に1 nm以下の極小サイズ

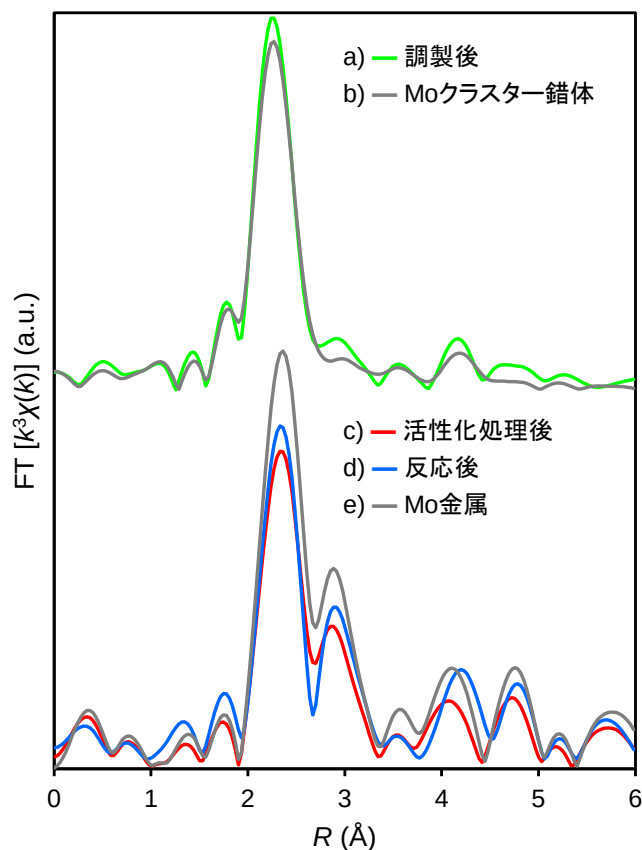


Fig.1 懸濁法—混合法で調製した複合体のFT-EXAFSスペクトル

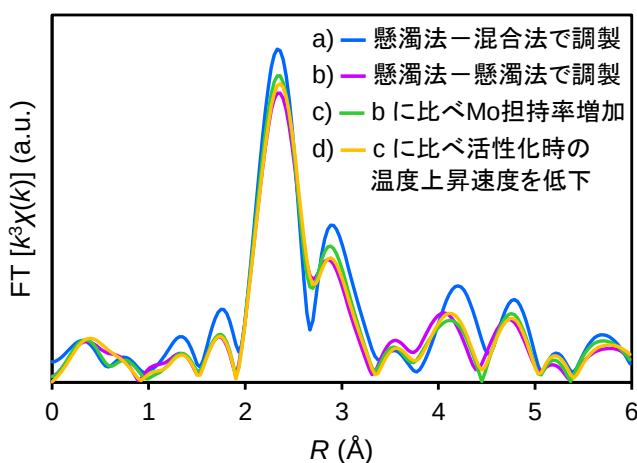


Fig.2 種々の複合体のアンモニア合成反応後のFT-EXAFSスペクトル

の粒径の Mo クラスターが生成した。しかしながら、この多孔質シリカ担持体の FT-EXAFS スペクトルにおけるピーク強度に比べ、Fig.2d におけるピーク強度は依然大きい。また、第二金属の添加によりアンモニア生成速度が大きく向上することがこれまでにわかっているが、Mo 原子の近傍に第二金属原子の存在が明確には確認されず、Mo と第二金属の協同効果が依然小さいことが示唆される。今後、触媒のさらなる調製法等の改良により Mo の粒径の極小化と Mo 原子周りの第二金属原子の位置の最適化を行い、より高活性な触媒の創製を目指したいと考えている。

7. 参考文献

1. T. Taguchi, T. Ozawa and H. Yashiro, *Phys. Scr.* **2005**, *T115*, 205–206.