



# X線回折による非貴金属系担持型アンモニア合成触媒の構造解明(Ⅲ)

佐藤勝俊, 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

再生可能エネルギーの利用に適した温和な条件（低温・低圧）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。温和な条件でアンモニア合成活性を示す金属としては貴金属の一種であるルテニウム（Ru）が知られているが、Ruには高価で資源量に制約があるといった問題がある。我々は非貴金属に注目した研究を行い、塩基性酸化物担体にアルカリ土類金属の一種であるバリウム（Ba）をドーピングしてコバルト（Co）を担持した触媒が優れたアンモニア合成活性を示すことを見出している<sup>[1,2]</sup>。アンモニア合成触媒の性能を決定する重要な因子として活性化処理の条件が挙げられる。実際、開発した触媒も活性化処理条件を最適化することで性能が大きく向上することが分かっている<sup>[1,2]</sup>。Cu-K $\alpha$ 線が使用されるラボ機では、Co含有量が高い資料の場合Co由来の蛍光X線の影響で明瞭な回折パターンが得ることが難しいが、これまでの検討で単色化された放射光X線を使用することで明瞭な回折パターンを得られることを確認している。そこで本測定では、種々の条件で活性化処理した担持Co触媒の回折パターンを測定し、触媒の活性向上因子について検討した。

## 2. 実験内容

触媒は既報の方法で調製した<sup>[1,2]</sup>。予備焼成した酸化マグネシウム（MgO）に含浸法でBaの前駆体をドーピングした。ここにCoの前駆体を担持、乾燥させたのち、不活性ガス雰囲気下で加熱することによって配位子を除去してCo/Ba/MgO触媒を得た。調製後の触媒をH<sub>2</sub>流通下、種々の温度で処理したのち、メノウ乳鉢で粉碎したものをリンデマンガラス製のキャピラリーチューブ（ $\phi$  0.3 mm）に充填した。作成したサンプルはBL5S2にて、波長 0.775 Å（16.0 keV）の条件で測定をおこなった。

## 3. 結果および考察

触媒活性の観点からは、700°C付近までは活性化処理温度の上昇とともに重量当たりのアンモニア生成速度は向上するが、処理温度が一定以上の値になると、重量当たりのアンモニア生成速度が低下することがわかっている。回折線測定の結果、処理前のサンプルにはCo種に帰属される回折線は観測されなかった。一方、活性化処理後のサンプルにはfcc構造のCo金属種に帰属される回折線が出現し、処理温度の上昇とともに、回折線の強度が強くなると同時に半値幅が減少する傾向がみとめられた。この結果から、活性化処理によって触媒中のCo種の還元が進むこと、処理温度の上昇に伴って金属Co種の結晶成長が進むことがわかった。したがって、活性化処理温度を上昇させると、アンモニア合成の活性点となるCo金属種が増えるために活性は向上するが、過剰に高い温度で活性化処理を行うと金属Co種の焼結が進み、Co金属種の表面露出度が減少することが活性の低下につながると考えられた。引き続き回折パターンの詳細な解析を進め、活性向上因子の特定につなげる予定である。

## 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.
2. S. Miyahara, K. Sato, K. Tsujimaru, Y. Wada, Y. Ogura, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Inazu, K. Nagaoka, *ACS Omega*, **7** (2022) 24452-24460.