



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(V)

佐藤勝俊

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

近年、エネルギーキャリアやカーボンフリーな燃料として、再生可能エネルギーを利用して生産されるグリーンアンモニアに注目が集まっている。グリーンアンモニアの実現のためには、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鍵となる。また、燃料としての利用を想定した場合のアンモニア需要量は極めて大きくなるため、触媒材料としては安価で資源量の豊富な非貴金属を使用することが望ましい。我々はアルカリ土類金属の一種であるバリウム (Ba) を酸化マグネシウム (MgO) にドーピングしてコバルト (Co) を担持し、これを 700°C という極めて高い温度で還元処理した触媒が非常に優れたアンモニア合成活性を示すことを見出している^[1]。一方で最近の検討から、還元処理時の諸条件 (温度、時間、ガス流量) が触媒の活性に大きく影響を与えることが明らかとなった。そこで、本研究では触媒のさらなる高活性化のための指針を得ることを目的に、種々の還元処理条件で活性化処理した触媒の Co-K 吸収端 XAFS 測定を行い、処理条件が Co の電子状態と局所構造にどの様に影響するかを検討した。

2. 実験内容

Ba をドーピングした MgO 担持 Co 触媒は既報の方法に基づいて調製した^[1]。作成した触媒を種々の条件で水素還元処理した後、適量の窒化ホウ素と混合し、直径 10 mm のディスクに成形した。一連の操作は大気中の酸素等の影響を避けるため、高純度 Ar で満たされたグローブボックス内で実施した。作成したディスクは不活性ガス雰囲気下でプラスチックバックに封入してあいち SR まで運搬し、開封することなく BL11S2 にて透過法による XAFS スペクトル測定を実施した。

3. 結果および考察

以前の実験 (実験番号: 202206017) でも報告した結果と同様、還元処理前のサンプルの Co-K XANES スペクトルは CoO に近い特徴を有しており、これは担体である MgO と還元処理前の Co 種が複合酸化物を形成しているためであると考えられる。水素還元処理によってこのスペクトルの形状は変化し、還元温度が上昇するにつれて XANES スペクトルは Co⁰ のそれに近い形状に変化することがわかった。また、還元温度が 700°C になった時点で Co はほぼ完全に金属状態にまで還元されることが確認できた。それ以上の温度で還元処理した場合でも XANES スペクトルの形状はほぼ一定であった。また、今回実験した範囲ではガスの組成や供給するガスの流量による影響はほとんど確認できず、Co の電子状態に対しては還元処理温度がもっとも強く影響するパラメータであることが明らかとなった。一方、FT-EXAFS を比較したところ、還元処理温度が同じ場合でもスペクトルの形状にわずかながら差が見られ、Co の配位状態への影響が示唆された。今後より詳細な解析を実施することで、Co の局所構造に対する知見を得たい。

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 Catal.* **2021**, *11* (21), 13050-13061.