実験番号：202405040（3 シフト）

BL11S2

原子スケール触媒の設計と XAFS による活性点の構造解析

織田晃
名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：担持 Ru 触媒，アンモニア分解，水素キャリア

1. 背景と研究目的

日本政府は 2023 年改訂の水素基本戦略において、水素・アンモニアの年間供給量 2030 年に 300 万 t、2040 年に 1200 万 t、2050 年に 2000 万 t へ拡大し、供給コストを 2030 年までに水素 30 円 Nm^{-3}、アンモニア換算 15–20 円 Nm^{-3} に低減する目標を掲げた。アンモニアは体積エネルギー密度が高く長距離輸送が容易な水素キャリアとして有望である一方、水素を取り出すには依然として 500 °C 程度の高温と Ru など高価な貴金属を多量に含む脱水素触媒に依存しており、経済性と装置小型化の両面で大きな障壁となっている。本研究では、アンモニア脱水素触媒の省貴金属化の設計指針獲得を目指し、Ru 低担持 CeO_2 触媒の局所構造を XAFS により解析した。

2. 実験内容

Ru 担持量の異なる CeO_2 担持 Ru 触媒を調製した。試料は大気下で焼成後、ϕ10 mm のディスクに成形し、水素気流下で還元して活性化した。以後、Ru(x)/CeO_2 と表記し、Ru 担持量 (wt %)を x で表す。活性化後は大気非暴露条件下でフィルム封入し、Ru K-edge XAFS 測定を行った。Si(111) モノクロメーターを用い、蛍光法（ステップスキャンモード）で取得した。

3. 結果および考察

Ru K-edge XANES スペクトル（Fig. 1a）では、担持量に応じてエッジ位置とホワイトライン強度が変化した。高担持の Ru(2.0)/CeO_2（緑）は Ru-foil（黒）に類似した二峰性を示し、吸収端は 22130 eV 付近に位置しており、金属的な d-電子占有状態を維持している。一方、低担持の Ru(0.1)（青）および Ru(0.04)（赤）はホワイトライン強度が増強、吸収端が高エネルギー側へシフトしており、Ru が高酸化状態で CeO_2 表面に高分散していることを示唆する。すなわち、担持量 0.1 wt %以下では電子構造が金属状態から酸化状態へ急激に転移し、界面電荷移動が顕著となる。

FT-EXAFS（Fig. 1b）の配位構造解析もこの傾向を裏付ける。Ru(2.0)/CeO_2 では 2.4 Å 付近に強い Ru–Ru 後方散乱ピークが観測されるが、ピーク強度は Ru-foil より弱く、数 nm スケールの金属ナノ粒子として分散していることが示唆される。対照的に Ru(0.1)と Ru(0.04)では Ru–Ru 散乱が検出限界近くまで低下し、1.6 Å 付近の Ru–O 後方散乱が顕著となる。これは CeO_2 表面酸素への単核配位あるいは小規模クラスターの形成を反映している。興味深いことに、低担持域では Ru–O 結合長がわずかに伸長しており、担持量に依存した酸素欠損サイトへの特異な相互作用が示唆される。

以上より、Ru 担持量は電子状態と配位環境を支配し、約 0.1 wt %の領域ではユニークな触媒サイトを設計できることが示唆された。本知見を基に、今後、省貴金属触媒設計を狙う予定である。

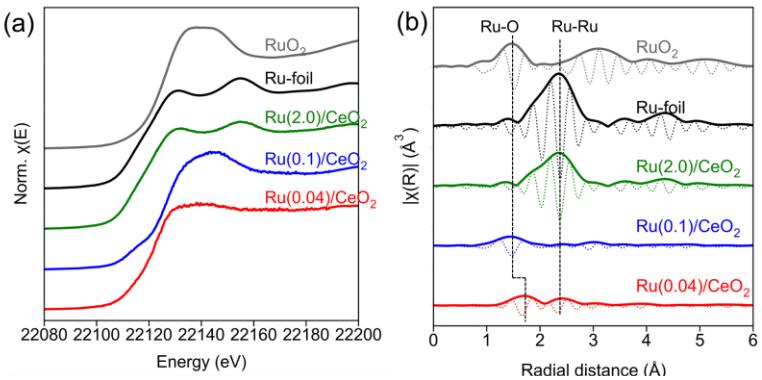

Fig. 1 Ru K-edge (a) XANES and (b) FT-EXAFS spectra