

XAFS を活用したアンモニア合成触媒の高性能化メカニズム解明 The Mechanism of a Catalyst Enhancing Ammonia Productivity Studied by XAFS

堀尾 眞史^a, 和田 哲弥^a, 野地 勝己^b, 藤井 秀治^b, 松田 巖^a
Masafumi Horio^a, Tetsuya Wada^a, Katsumi Nochi^b, Shuji Fujii^b, Iwao Matsuda^a

^a 東京大学, ^b 三菱重工業(株)

^a University of Tokyo, ^b Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

アンモニア合成には主にハーバー・ボッシュ法が用いられるが、高温高压が必須であるため、省エネルギーの観点で問題視されている。そこで、より温和な条件でのアンモニア合成を可能とする触媒の開発が求められている。我々はハーバーボッシュ法で用いられる鉄をベースとした触媒に代わる候補物質である Co-BaO/MgO 試料について、触媒機能の起源を探るためにその場 XAFS 測定を行った。その結果、水素流通下加熱によって触媒が機能を獲得する中で、Co の還元と BaO に関連した化学結合の変化が起きることが判明した。

キーワード： アンモニア合成触媒、XAFS

背景と研究目的：

本課題は新たなアンモニア合成触媒の開発に関わるもので、触媒化学分野を対象とする。アンモニアは窒素肥料の原料となるため、食料の安定的な確保のためには欠かすことのできない材料である。また、常温でも容易に液化できることから水素の貯蔵・運搬という面でも力を発揮し、水素社会の実現の鍵として注目されている。アンモニア合成には主にハーバーボッシュ法が用いられるが、高温高压（500–600°C、200–400 気圧）が必須であるため大規模な設備が必要であり、省エネルギーの観点で問題視されている。そこで、より温和な条件でのアンモニア合成を可能とする触媒の開発が求められている。ハーバーボッシュ法で用いられる鉄をベースとした触媒に代わって我々が注目するのが、3d, 4d 遷移金属の触媒を、アルカリ金属・アルカリ土類金属酸化物の添加により活性化させたものである。我々は工業的な成立性の把握を目指し、佐藤らの報告[1]にならって MgO 上に Co と BaO を担持した触媒材料にも注目している。酸素を用いない合成反応の場合、燃焼反応を抑制するため水素などの還元ガスを流して触媒を前処理するプロセスが工業的によく用いられるが、本触媒についても水素流通下での加熱処理により触媒としての機能が著しく向上し、ハーバーボッシュ法では実現できない低温環境でのアンモニア合成ができる可能性を見出した。しかしながら、触媒の機能性が水素加熱処理に強く依存する原因がわかっておらず、機能を最適化するための指針が定まっていない。アンモニア合成触媒の機能の要は N₂, H₂ の化学結合を切断して N, H 原子を乖離させることにあり、本触媒では Co の表面で N₂, H₂ へ電子が供与されることでその乖離反応が起こると考えられる。水素前処理に依存した Co の電子量、さらに Ba 周り及び Co 周りの局所構造を調べ、触媒機能の由来を特定することを目的として XAFS 測定を行った。

実験：

アンモニア合成触媒である Co-BaO/MgO 粉末について、BL14B2 にてその場 XAFS 測定を行った。試料は窒化ホウ素粉末と混合した上で 0.5–1.0 mm 厚のペレット状に押し固め、透過法での測定を行った。吸収端は Co K 端と Ba L 端を用い、Si(111)結晶面を用いて入射光を単色化した。10 sccm の水素を流通させながら 10 °C/min で 700 °C まで昇温し、1 時間加熱を行った後、室温まで降温した。その後、流通ガスを窒素 10 sccm、水素 30 sccm というアンモニア合成条件に切り替え、同試料を 10 °C/min で 500 °C まで昇温しながら XAFS 測定を行った。上記の過程を通して、四重極質量分析計を用いてガス組成を測定し、アンモニア生成の有無を確認した。

結果および考察：

図1に、Co K 端の XANES スペクトルを示す。比較参照のために、Co 金属と CoO のスペクトルも示している。Co-BaO/MgO の水素流通下加熱処理前の XANES スペクトルは 7720 eV 付近に急峻なピークを持ち、CoO のスペクトルと酷似している。このことから、加熱前には Co が 2 価の状態にあることがわかる。一方、水素流通下での加熱によって徐々にメインピークの強度が減少し、Co 金属に特徴的な 7700 eV 近傍の pre-edge 領域の強度が増大した。これは酸化状態にあった Co が還元されたことによると考えられる。ピーク強度の解析から、700 °C での水素流通下加熱後には 75% ほどの Co が還元されたと推測される。一方、Ba L 端の XANES では、水素流通下での加熱によるピーク構造の大きな変化は観測されなかった。しかし、メインピークの低エネルギー側に、ごく微小ながら低価数成分を示唆する肩構造が検出された。このことから、水素流通下の加熱によって BaO に関連した結合が変化し、Ba の電荷分布に変化が起きたと推測される。その後、アンモニア合成雰囲気条件で同試料を加熱し、四重極質量分析計でガス組成を分析したところ、質量 2(H₂)及び 28(N₂)の成分の減少と質量 17(NH₃)の成分の増大を同時に観測した。このことから、触媒が水素流通下加熱により確かにアンモニア合成能を獲得したといえる。したがって、本試料のアンモニア合成触媒としての機能獲得には、Co の還元と BaO に関連した化学結合の生成が重要だと考えられる。

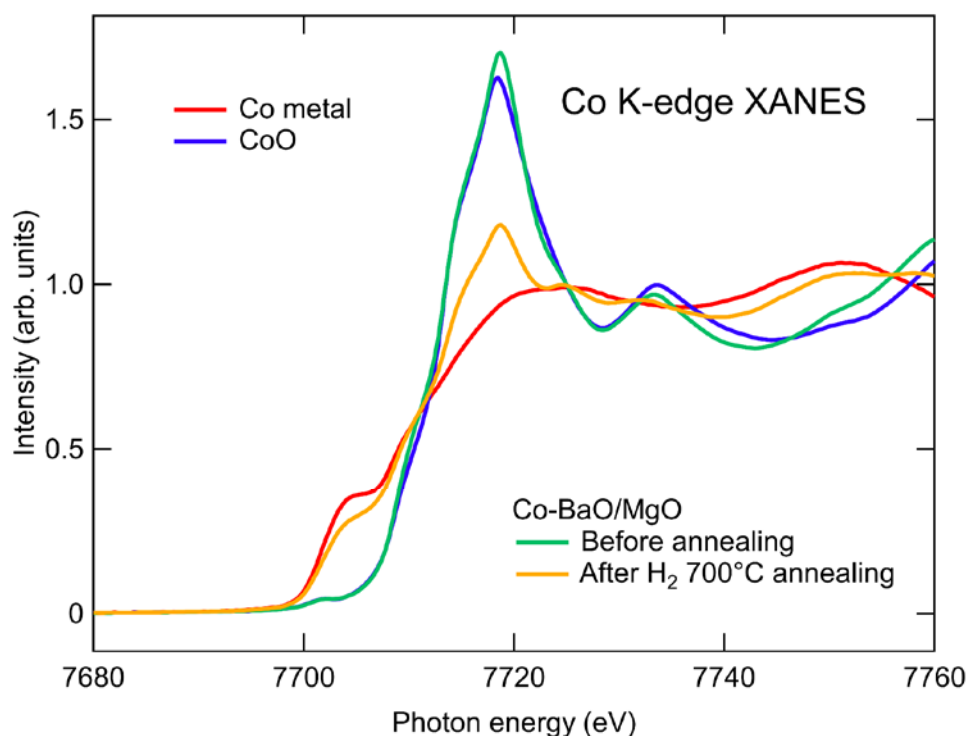


図1：Co-BaO/MgO 試料の Co K 端の XANES スペクトル。

今後の課題：

触媒の性能が水素流通下加熱温度に依存していることがわかっているものの、今回の温度依存 XAFS 測定で得られた Co や Ba の状態変化は滑らかであり、温度変化に対して特異的な振舞いは見られなかった。また、今回測定できた試料は、水素下加熱によって触媒性能を発現することがわかっているもの一つのみであった。そこで、触媒性能と電子状態変化をより直接的に関連付けるためには、触媒性能が異なる試料を複数用意して同条件で水素流通下加熱中の XAFS 測定を行い、Co と Ba の状態変化を比較することが必要と考えられる。

参考文献：

[1] K. Sato *et al.*, *ACS Catal.*, **11**, 13050 (2021).