

(様式第 5 号)

XAFS を用いたアンモニア分解用希土類複合酸化物の局所構造解析 Investigation of fine structure of rare-earth composite oxide for ammonia decomposition by using XAFS

佐藤 勝俊・和田 雄一郎・永岡 勝俊
Katsutoshi Sato・Yuichiro Wada・Katsutoshi Nagaoka

京都大学・大分大学
Kyoto University・Oita University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

アンモニアは肥料の生産等に用いられる重要な化学原料であり、近年は再生可能エネルギーを貯蔵・輸送するための、水素/エネルギーキャリアとしても有望視されている。我々の研究グループでは希土類酸化物に Ru を担持した触媒が非常に高いアンモニア分解活性を示すこと、また塩基性プロモーターを添加することによって触媒活性が一層向上することを報告している。本課題では塩基性プロモーターの XAFS による局所構造解析を目的とし、サンプルの作成方法や測定条件の検討を実施した。その結果、非常に簡便な方法によって、微量の塩基性プロモーターの XAFS スペクトルを大気の影響を排除した状態で測定することができた。今回の結果を踏まえ、次回以降は目的の検討を進める予定である。

(English)

Ammonia is an important feedstock for producing fertilizer and is also a potential energy carrier. In previous study, we reported that supported Ru catalyst including basic dopant shows good catalytic activity for ammonia decomposition. However, investigation of fine structure and electric state of basic promoter is insufficient. In this study, we tried XAFS measurements for trace amount of basic promoter included in the catalyst. We successfully obtained good XAFS spectra without exposure of the sample to air with using simple procedure.

2. 背景と目的

アンモニアは、肥料の生産等に用いられる重要な化学原料であり、近年は再生可能エネルギーを貯蔵・輸送するための、水素/エネルギーキャリアとしても有望視されている（論文リスト 1）。アンモニアをエネルギーキャリアとして利用するためには、アンモニアを低温で高効率に H_2 と N_2 に分解する触媒が必要であり、近年盛んに研究がなされている。

我々の研究グループでは希土類酸化物に Ru を担持した触媒が非常に高いアンモニア分解活性を示すこと、また塩基性プロモーターを添加することによって触媒活性が一層向上することを報告している。さらに最近、我々は塩基性物質の添加プロセスを工夫することで、触媒活性を更に向上させることに成功した。しかし、その原因や作用機構については十分に明らかにできていない。

我々は、放射光を利用した XAFS 解析によって、この塩基性添加物の局所構造や電子状態について詳細に検討することで、活性向上の機構に関する情報と、より高活性な触媒の設計指針を得ることができ

ると考えている。本トライアルユースでは、本格的な XAFS 実験に向けた予備検討として、サンプルの作成方法や測定条件の検討を実施した。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

①試料の作成

本課題では塩基性プロモーターとしてBaを選択した。これまでの研究でアンモニア分解触媒のプロモーターとしては強塩基性の物質が有望であることが明らかになっているが、強塩基性の物質は大気中の水分や二酸化炭素と容易に反応して、その状態が変化してしまう。一方で、すべての実験をin-situで行うことは時間や設備の制限から困難である。従って、本実験ではあらかじめ処理したサンプルを不活性ガス雰囲気下でプラスチックバッグに封入し、これを開封することなくそのまま測定することで、大気中の水分や二酸化炭素の影響を排除した測定が可能か検討した。

図1に作成した資料の写真を示す。処理後の試料をグローブボックス内で秤量し、所定量のBNと混合してプレスし、 $\phi 7\text{mm}$ のディスク状に成形した。このディスクを市販の酸素バリア材料を加工して作成したバッグに封入した。バッグは三重構造になっており、リークチェックのための酸素インジケータと酸素吸収剤と一緒に封入した。

②XAFSスペクトル測定

測定は透過法のスタイルで実施した。図2にサンプルを設置した試料ステージの様子を示す。準備したプラスチックバッグを開封せずにそのまま設置し、Ba L吸収端のスペクトルを測定した。



図1 試作した試料封入用のプラスチックバッグ。

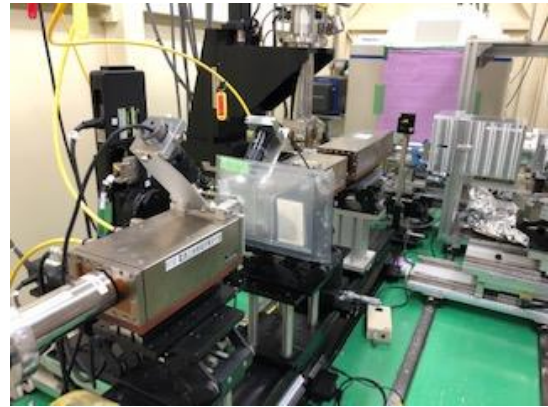


図2 サンプルステージの様子。

4. 実験結果と考察

上記の実験によって得られた Ba L 吸収端スペクトルの代表例（標準試料）を図3に示す。Ba L_3 の吸収エネルギーは 5.2 keV と必ずしも高くはないため、酸素バリア材自体の吸収が影響することが懸念されたが、図3に示すとおり、 $L_3 \sim L_1$ 吸収端まで良好なスペクトルが得られることが確認できた。同様の手法で、試験的に作成した実サンプル（塩基性プロモーターを含む担持型触媒）についても測定を行った。Ba L_3 の XANES において、処理条件の差に起因する系統的な変化を観測することができた。このため、本手法は塩基性プロモーターの解析方法として有効であると期待できる。一方でスペクトルの質は詳細な解析を行うには必ずしも十分でなかった。これは測定方法というよりも、むしろディスク自体の作成方法が試料均一性等に影響したためであると考えている。

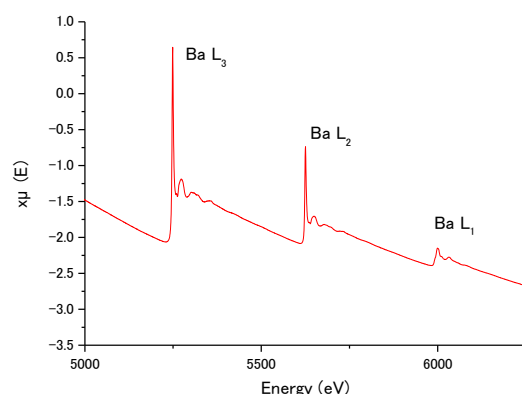


図3 今回の測定で得られた Ba L 吸収端スペクトル。

5. 今後の課題

今回の測定によって、実験方法の妥当性と、XAFS 解析の有効性が確認できた。一方で試料の調製方法や測定条件の設定が課題としては残っている。これらのポイントを整理、改善することで、次回以

降の測定においてはデータ品質を向上させ、本研究の目的である塩基性プロモータの局所向上、及び状態の解明につなげていきたいと考えている。

6. 参考文献

[1] K. Sato, N. Abe, T. Kawagoe, S. Miyahara, K. Honda, K. Nagaoka, Supported Ni catalysts prepared from hydrotalcite-like compounds for the production of hydrogen by ammonia decomposition, Int. J. Hydrogen Energy, 42 (2017) 6610-6617.

[2] K. Nagaoka, T. Eboshi, N. Abe, S. Miyahara, K. Honda, K. Sato, Influence of basic dopants on the activity of Ru/Pr₆O₁₁ for hydrogen production by ammonia decomposition, Int. J. Hydrogen Energy, 39 (2014) 20731-20735.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果) なし

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3) XAFS・担持型触媒・塩基性プロモーター

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

— ① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期： 年 月) —
— ② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期： 年 月) —