

酸水素化物触媒の表面分析 Surface analysis of oxyhydride catalysts

小林洋治^a, 内田善規^a, 景山季^a, 唐亜^a, 山中恵介^b, 光原圭^b

Yoji Kobayashi^a, Yoshinori Uchida^a, Toki Kageyama^a, Ya Tang^a, Keisuke Yamanaka^b, Kei Mitsuhara^b

^a 京都大学工学研究科, ^b 立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Engineering, Kyoto University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

我々は、BaTiO₃の一部の O²⁻アニオンを、H⁻に置換した BaTiO_{2.5}H_{0.5}の触媒活性を調べた。その結果、400°C、5 MPa では BaTiO_{2.5}H_{0.5}は N₂/H₂ 混合ガスからの NH₃ 合成を促進することが確認できた。また、表面に Fe や Ru 金属を担持したところ、酸化物 BaTiO₃ に比べ活性が著しく工向上した。そこで、触媒表面が特異な状態になっていないか確認するため、Fe-L_{3,2}, Ru-L_{3,2}, N-K の XANES 測定を行った。その結果、Fe は酸化されたまま、反応が進行していることがわかった。

The addition of H⁻ to BaTiO₃ results in the oxyhydride BaTiO_{2.5}H_{0.5}. We find that at 400°C and 5 MPa, the oxyhydride behaves as a catalyst for NH₃ synthesis from N₂/H₂ gas, unlike the pure oxide BaTiO₃. Furthermore, when Fe or Ru particles are deposited, the activity of the oxyhydride surpasses that of the oxide by orders of magnitude. To investigate the catalyst surface, we obtained Fe-L_{3,2}, Ru-L_{3,2} and N-K edge XANES spectra to observe any possible unusually surface states. As a result, we determined that the high activity occurs on a slightly oxidized Fe surface.

Keywords: catalysis, Fe-L_{3,2} XANES, N-K XANES, ammonia synthesis

背景と研究目的: 近年、我々は新しい酸水素化物 BaTiO_{2.5}H_{0.5} を合成した[1]。この酸水素化物に、400°C 前後で D₂, N₂ などと反応させると、HD や BaTiO_{2.5}N_{0.2} などが生成し、H₂, N₂ 分子を乖離させる能力があることがわかった。さらに、H₂, N₂ 両者が共存する状態では NH₃ が生成する可能性もあるため、触媒としての性能を評価した。

まずは BaTiO₃ と BaTiO_{2.5}H_{0.5} に他の金属を担持しないまま、NH₃ 合成に対する活性を比較した。その結果、BaTiO₃ ではほとんど活性がなかったのに対し、酸水素化物では活性が持続的に確認できた。NH₃ 合成反応において、固体での金属無担持触媒の例は皆無である。他の実験により、Ba, Ti は異常な状態ではないため、反応メカニズムの手がかりを得るために N-K edge XANES を測定し、吸着 N₂, NH 種などの存在を探った。

また、これら BaTiO₃ およびその酸水素化物に Fe を担持した場合でも、酸水素化物の方が 7 倍ほど活性が高かった。活性を正しく比較するために、TOF などを求めるべく、CO パルス吸着などを行ったところ、通常の前処理条件では、CO が極小少量しか吸着しない事象が現れた。TEM 観察では Fe 粒子は十分に小さく、CO をより吸着することが予想され

ていたため、両触媒の Fe が金属状態ではなく、酸化されている可能性があり、それを比較するために Fe-L_{3,2} XANES 測定を行った。

実験: 試料は全て粉末であり、触媒反応ごの試料を、トランスファーベッセルを用いて反応装置からグローブボックス、ビームラインへ運搬し、試料を導入した。粉末試料は全てインジウム板に押し付けて固定した。

これらの試料を、立命館大学SRセンター BL-11, 13にて、Fe-L_{3,2} Ru-L_{3,2} N-K のXANES 測定を行った。測定モードは試料電流による電子収量 (PEY, TEY)、および蛍光収量 (TEY) にて行われた。

結果、および、考察:

Fe 担持をしていない BaTiO_{2.5}H_{0.5} 触媒に関して N-K edge XANES スペクトルをそくていしたところ、通常窒化物と変わらないピークのみが観測され、吸着 N₂ 種、NH 種などは観測できなかった。

担持触媒に関しては、Fig. 1 に、NH₃ 合成反応前後の、Fe/BaTiO₃, Fe/BaTiO_{2.4}H_{0.6} 触媒の Fe-L_{3,2} XANES スペクトルを示す。反応前では、触媒には 400°C での水素還元処理が施されており、当初は Fe が金属状態に存在すると予想していた。

しかし、Fig. 1A において、反応前の試料のスペクトルを観察すると、 $L_{3,2}$ では 708 eV, 710 eV の二つのピークに分裂していた。分裂の原因は t_{2g}/e_g 分裂であり、 Fe^{3+} など高酸化状態の Fe では 710 eV の成分の寄与が多くなり、 Fe^{2+} では 708 eV のピークが強くなる。また、金属状態の Fe^0 では結晶場分裂がなくなり、一本のピークが予想されるが、このようなスペクトルは得られなかった。よって、本触媒では、水素還元が行われているにもかかわらず、Fe は酸化された状態にあることがわかった。さらに、 $BaTiO_3$ に担持され Fe の方が、より酸化されており、酸水素化物上では、担持金属が還元されやすいことがわかった。この傾向は、Fig. 1B に示す XPS (SR センターで測定) でも見られ、酸水素化物担持の Fe は酸化鉄と金属鉄の双方の成分が見られたのに対し、 $BaTiO_3$ 担持 Fe では金属 Fe に由来する 705 eV 付近のピーク肩が見られなかった。

反応後の試料では、 $BaTiO_3$ 上の Fe はより還元され、 $BaTiO_{2.4}H_{0.6}$ 上の Fe はより酸化され、両者の Fe 種が、反応中はお互いに近い状態にいることが確認できた。よって、両触媒の活性の違いは、Fe の価数の違いによるものではなく、担体が何らかの他の効果を及ぼしていることがわかった。これにより、酸水素化物担体を用いた触媒が、高い活性を示すことを明確に示せた。

文献

- [1] Y. Kobayashi, *et al.* “An oxyhydride of $BaTiO_3$ exhibiting hydride exchange and electronic conductivity”, *Nat. Mater.*, 11, (2012), 507-511.
 [2] N. Masuda, *et al.* “Hydride in $BaTiO_{2.5}H_{0.5}$: a labile ligand in solid state chemistry”, *J. Am. Chem. Soc.*, (2015)

論文・学会等発表 (予定)

Y. Kobayashi, N. Masuda, Y. Uchida, T. Kageyama, Y. Tang, S. Hosokawa, F. Loyer, K. Mitsuhashi, K. Yamanaka, C. Tassel, T. Yamamoto, H. Kageyama, “A highly active catalyst for ammonia synthesis based on hydride insertion into an oxide” (投稿予定)

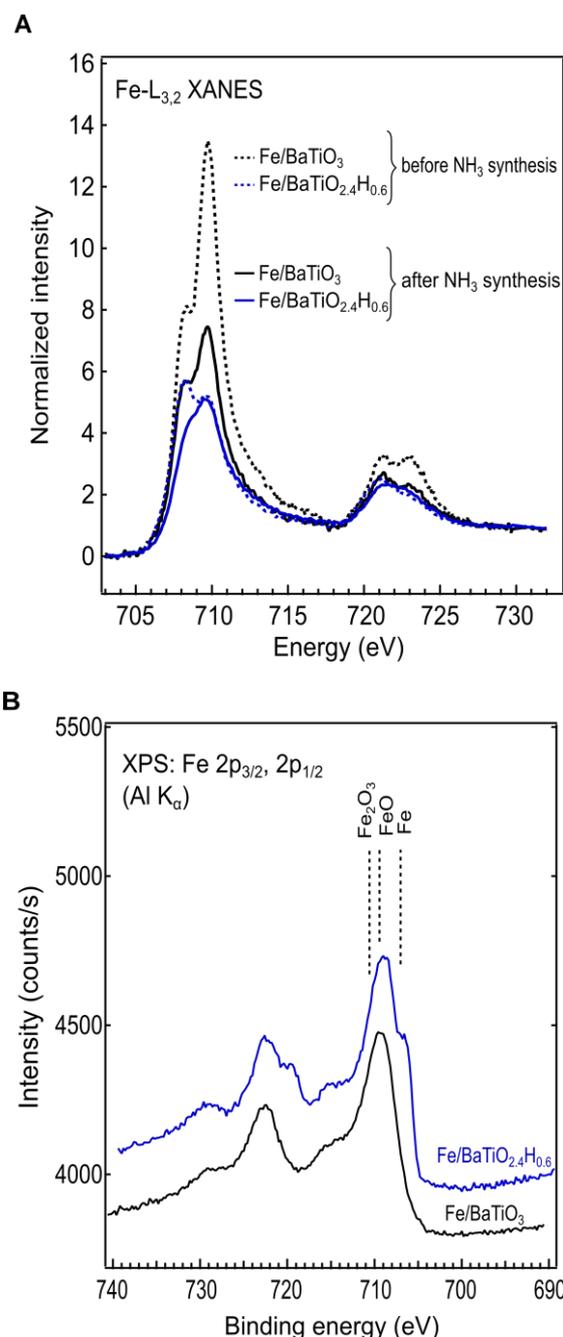


Fig. 2. Observed Fe $L_{3,2}$ -edge XANES spectra (A) and XPS results (B)