

アンモニアからの水素発生触媒としての γ -リン酸ジルコニウム-遷移金属複合体の化学状態および配位構造の in-situ 解析

In-situ Analysis of Chemical State and Coordination Structure for Transition Metal in γ -Zirconium Phosphate – Transition Metal Hybrids

武井 貴弘^a, 熊田 伸弘^a, 中島 靖^b
Takahiro Takei^a, Nobuhiro Kumada^a, Yasushi Nakajima^b

^a山梨大学大学院総合研究部附属クリスタル科学研究センター, ^b第一稀元素化学工業(株)

^aCenter for Crystal Science and Technology, Univ. Yamanashi, ^bDaiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.

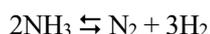
γ リン酸ジルコニウムに Fe, Co, Ni, Cu, Ru, もしくは Ag を複合化した触媒によるアンモニア分解からの水素発生反応中における賦活元素である遷移金属の化学状態変化を XANES の in-situ 測定により検討した。その結果、水素生成は FeO, Co, NiO, Ni, Cu あるいは Ag が存在する状態で可能であることが示唆された。

キーワード： アンモニア分解、遷移金属元素、XAFS、in-situ 測定

背景と研究目的：

金属リン酸ジルコニウムは、 α と γ 型が存在し、一般的な化学式 $Zr(PO_4)_{n-1}(HPO_4)_{2(2-n)}(H_2PO_4)_{n-1} \cdot nH_2O$ ($n=1(\alpha)$, $n=2(\gamma)$) である。この化学式からわかる通り、 α 型は一種類の、 γ 型では二種類のプロトンが層間に存在する。そのため、 γ 型では異なるプロトンの解離定数から多彩なイオン交換特性を有することが考えられる。実際に著者は、希土類金属イオンの特異なイオン交換特性を報告している。[1,2] このような特異なイオン交換特性を利用して、著者らはこれまで、 γ -リン酸ジルコニウムへアルカリおよび Ru を導入してそのアンモニア分解による水素発生触媒への応用を検討してきた。その結果、複合化した Ru が金属化し始める 400 °C 以上で水素が発生し始めることがわかった。しかしながら、Ru は非常に高価な元素であり、他の触媒、磁性材料、電気化学キャパシタや導電材料としての用途も多いことから、他の遷移金属を用いて代替の可能性を検討している。

アンモニアを分解して水素を取り出す反応は、以下の化学反応式で示される。



この反応は、熱力学的にはおよそ 200 °C 以上で進行する可能性があるが、その活性化エネルギーは小さくなく、実際には 500 °C やそれ以上の温度が必要であると言われている。そのために、少量の水を加えて極めて低い温度で水素を取り出す反応等も検討されているが、反応生成物に水が混じらない純粋な水素を取り出すには、上記反応の活性化エネルギーを低減する新規触媒の存在が必要不可欠である。そこで本研究では、 γ -リン酸ジルコニウムに、Fe, Co, Ni, Cu, Ru, もしくは Ag を複合化した複合体試料を作製し、その水素発生特性を評価するとともに、in-situ で K 端の XAFS 測定を行い、その賦活元素の状態について検討した。これらの複合化については、通常のイオン交換のみでは比表面積が小さいことから、より比表面積を大きくするために剥離-再凝集による方法について検討した。

実験：

試料の作製方法は以下の通りである。まず、 γ -リン酸ジルコニウムの層間プロトンを、プロトンに対して半分の物質量の硝酸ルビジウムで交換した。そのうち、所定量のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドで剥離させたのち、電荷量で三倍モルの Fe, Co, Ni, Cu, Ru の塩化物もしくは Ag 硝酸塩を添加して再沈殿させた。Ag の時のみ硝酸塩を用いたのは、塩化銀は難溶性塩であるためである。これらの試料について、BL14B2 で quick XAFS によって測定を行った。

測定吸収端は Ru K 端であり、試料量は賦活元素である遷移金属の濃度から $\mu t = 1$ となるように計算した。試料を直径 1cm の石英ガラス管の中に詰めて 900 °C まで昇温可能な専用の電気炉に設置した。この電気炉に、5 %アンモニアを含む窒素ガスを 10 mL/min になるように流しながら測定を行った。測定時における温度プログラムについては、昇温速度を 10 °C/min として、測定温度に達したのちに 5 分間保持し、その後に測定を行った。測定温度は 100、200、300、400、500、600、700、800、および 900 °C とした。また、類似条件でガスクロマトグラフにより水素発生量の測定も行った。

結果および考察：

図 1 に、それぞれの試料による水素発生量の温度依存性を示す。この図からわかる通り、Ru 試料が最も活性が高く、400 °C 付近から水素の発生が認められた。一方、他の金属イオンでは、Cu が次に水素発生温度が低く、それ以外では概ね Ni = Fe > Co > Ag の順番で活性が低下していった。これらの結果を基に、これらと同様の状況における賦活元素の状態の温度変化を、in-situ XAFS 測定によって検討した。

図 2 に、それぞれの賦活元素の XANES スペクトルを示す。ただしこれらのスペクトルは、規格化してあり、上にずらして示してある。これらのスペクトルから、加熱したときの XANES スペクトルの変化が観察された。

まず Fe では、室温-300 °C までは Fe(OH)₃ に近い状態であり、400 °C で明らかに状態が変化して吸収端が低エネルギー化した。このスペクトルを判別するのは困難であるが、ピークの位置を見ると FeO が最も近い状態であることが考えられる。また、900 °C でピークはかなりブロードとなり、端が低エネルギー化したことから、金属の状態に最も近い可能性が高い。次に Co についてであるが、室温から 700 °C まではほとんど変化がなかった。またこれらのスペクトルは CoCl₂ に最も近い形状であるもののピークの右裾野側では Co(OH)₂ に近い。このことから、Co(OH)_{2-x}Cl_x となっ

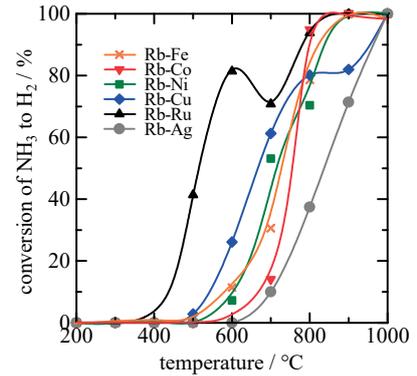


図 1 Rb-遷移金属複合 γ -リン酸ジルコニウムによる NH₃ からの H₂ 発生量の温度依存性

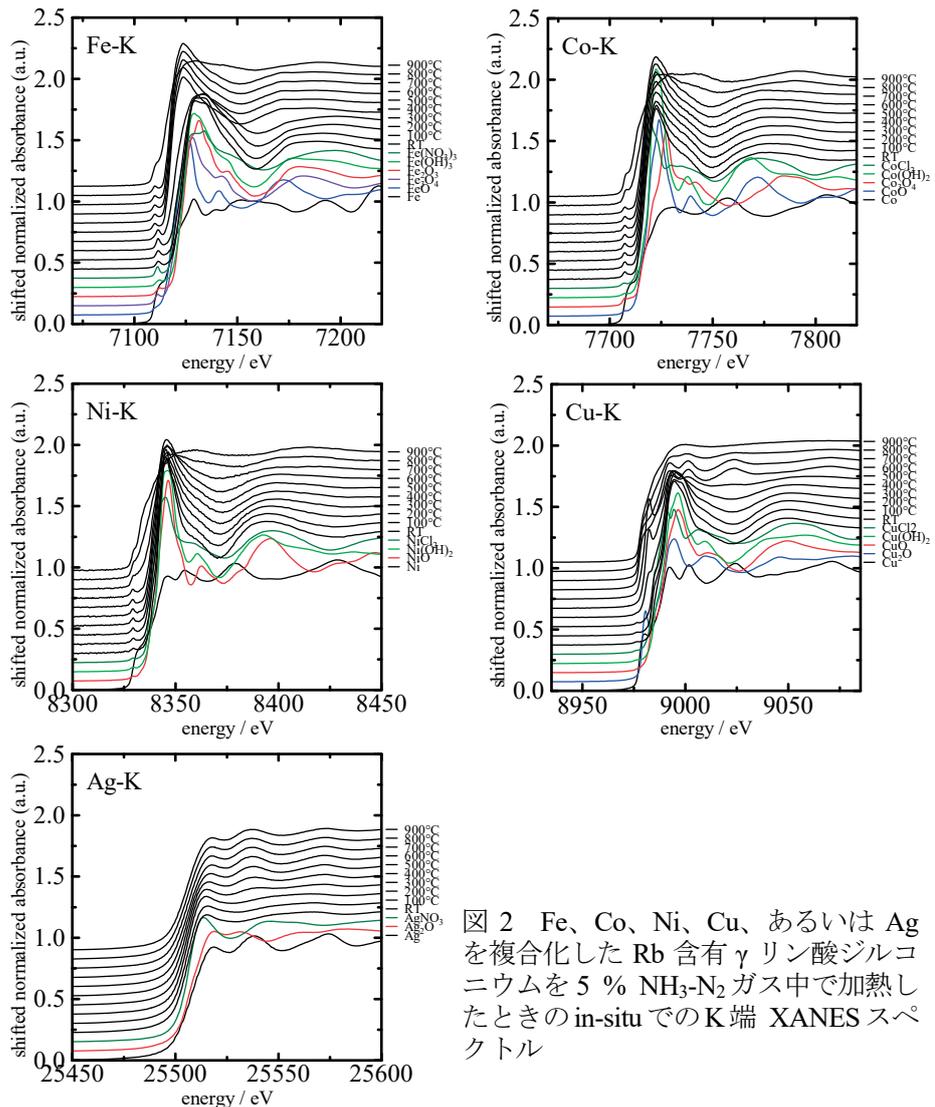


図 2 Fe、Co、Ni、Cu、あるいは Ag を複合化した Rb 含有 γ リン酸ジルコニウムを 5 % NH₃-N₂ ガス中で加熱したときの in-situ での K 端 XANES スペクトル

ていることが考えられる。次に Ni では、初期は Ni(OH)₂ と近いが温度上昇とともに変化していき、600 °C まででむしろ NiO に近い状態になっている。ただし徐々に変化していく傾向があることから、徐々に脱水されていくことが考えられる。一方、800 °C 以上になると、吸収端が低エネルギー化し、金属 Ni に近い状態であることが考えられた。Cu では、400 °C までは CuO、600–800 °C では金属 Cu になっていることが確認された。また、900 °C になるとブロード化した。Ag の試料では、300 °C までは AgNO₃、300 °C 以上では金属 Ag になることが分かった。それぞれの試料で 900 °C では比較的ブロードなスペクトルが確認されたが、これはデバイワラー因子の増加も原因の一つであることと考えられる。

これらの状態と水素発生量の関係についても検討した。水素発生する状態は、以前の Ru-K 端の測定では、金属 Ru が生成し始めると同時に水素発生が確認されたが、今回の遷移金属では元素種類によっては状況が異なることがあることが分かった。まず Fe では、金属 Fe になる前の FeO の状態で水素の発生が観察された。Co および Cu では、金属状態で水素が発生した。Ni では、その状態が徐々に変化しているように観察されることから、NiO の状態でも水素の発生が見られているように観察された。表 1 には、水素発生開始温度とその時の遷移金属の結晶相との関係をまとめた。

表 1 各触媒の水素発生開始温度とその時の遷移金属の結晶相との関係

賦活金属	Fe	Co	Ni	Cu	Ru	Ag
水素発生温度(°C)	> 500	> 600	> 500	≈ 500	> 400	> 600
結晶相	FeO	Co	NiO–Ni	Cu	Ru	Ag

今後の課題：

今回の結果において、結晶相と水素発生の関係性を明らかにできた。特に Fe および Ni については、酸化物で水素発生が確認されたことから、より低エネルギーでの水素発生触媒として開発できる可能性を秘めていると考えられる。また、それ以外の金属については、基本的には金属状態で水素発生が可能であった。このことから、水素を発生させる状態を提供するために、電子が潤沢な物質と複合化することによる活性向上の可能性を検討したい。とくに仕事関数が低い物質が複合化の対象として興味深いと考えられる。

また、今回は EXAFS の結果をまだ検討していないが、配位数から粒子径を検討できると考えられ、これは触媒活性に大きな影響を与えることが容易に想像される。さらに、今回は XANES の検討を主に行ったが、既存の物質と異なる形状のスペクトルが散見された。このことは、中間的な状態あるいは遷移状態をとっており、構造を明らかにするためには、バンドギャップ付近の電子構造を検討する必要がある。第一原理計算と XANES との関係性についても検討したいと考えている。

参考文献：

- [1] T. Takei et al., *Langmuir* **32**, 9993 (2016).
 [2] T. Takei et al., *Inorganic Chemistry* **57** (21), 13097 (2018).