

$\gamma$ -金属リン酸塩の剥離・イオン収着によるアンモニア分解触媒中の  
イオン共存状態の in-situ 化学状態解析  
**Analysis of in-situ Chemical State for Ammonium Decomposition Catalyst  
Prepared by Exfoliation and Ion Sorption Treatment**

武井 貴弘<sup>a</sup>, 熊田 伸弘<sup>a</sup>, 中島 靖<sup>b</sup>  
Takahiro Takei<sup>a</sup>, Nobuhiro Kumada<sup>a</sup>, Yasushi Nakajima<sup>b</sup>

<sup>a</sup>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, <sup>b</sup>第一稀元素化学工業(株)  
<sup>a</sup>Center for Crystal Science and Technology, Univ. Yamanashi, <sup>b</sup>Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.

$\gamma$  リン酸ジルコニウムに Rb と Ru 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 Ru 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、Ru は加熱温度とともに、酸化物と塩化物との中間状態から、金属状態となることで水素発生量が向上することが分かった。またさらに温度が高くなると金属から異なる化学状態へ遷移していく可能性が示唆された。

**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：**

$\gamma$  型層状金属リン酸塩は、化学式  $M(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  であり、二つのプロトンをもつリン酸とプロトンをもたないリン酸の二種類が存在し、二つのプロトンの解離定数が異なるために多彩なイオン交換特性を有すると考えられる。

$\gamma$  金属リン酸塩のイオン交換特性はまだほとんど解明されていない。申請者らは、 $\gamma$  リン酸ジルコニウムへ希土類イオンを交換し、その構造や配位状態を調査した結果、希土類イオン半径によって交換位置が異なり、イオン半径が大きいほどリン酸ジルコニウム層間の中心部で水の配位数が大きくなることを報告した。[1,2]

そこで筆者らは  $\gamma$  リン酸ジルコニウムの層状構造を剥離し、剥離層表面へ触媒イオンおよびアルカリイオンを収着させた試料を作製し、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いる。

アンモニアから水素を取り出すためには、アンモニアを窒素と水素に分解する必要がある。熱力学的にはおよそ 200°C 以上で分解できる可能性があるが、我々の試料を用いると、Ru と Rb を収着させた試料では 400°C 程度以上で水素を発生させることがわかった。図 1 に本試料の水素発生量の温度依存性を示す。このように本試料は 400°C 以上でアンモニアを分解して水素を発生させるが、水素発生時の Ru の状態が未解明である。また、Rb が混在する場合、700°C で一度水素発生量が減少するが、この機構も不明である。考えられる原因の一つとしては、Ru 源に塩化物を使用しているが、この Cl イオンが残存しており被毒している可能性も考えられる。いずれにせよこれらの挙動を解明するためには、賦活物質である Ru の状態の温度依存性を明らかにする必要があり、XAFS はこれらを解明するのに必要不可欠である。しかしながら通常の測定では、反応が起こった後の状態を観察しているにすぎず、アンモニアからの水素発生について本質的な部分を見逃している可能性がある。そこで、本研究では、試料中の賦活金属である Ru を中心に、in-situ で反応中のその状態を検討することを目的とした。

**実験：**

試料は、以下の通り作製した。まず、 $\alpha$  あるいは  $\gamma$  リン酸

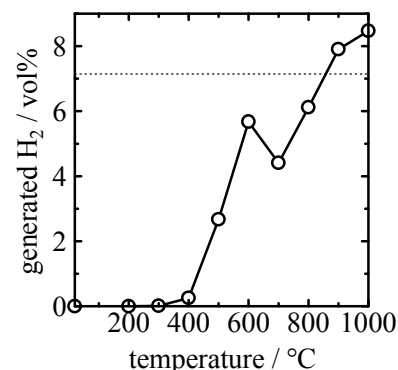


図 1. Rb-Ru 複合化  $\gamma$  リン酸ジルコニウムによる  $\text{NH}_3$  からの  $\text{H}_2$  発生量の温度依存性

ジルコニウムの層間プロトン、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。そののち、所定量のテトラブチルアンモニウムヒドロキッドで剥離させたのち、電荷量で三倍モルの塩化ルテニウムを添加して再沈殿させた。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 Ru 濃度からは  $\mu t=1$  となるように計算した。試料を直径 1 cm 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。

### 結果および考察：

図 2 に、Ru-K の XANES スペクトルの温度依存性を示す。この図からわかる通り、Ru の状態は、低温度では金属とは明らかに異なる。XANES の形状からは、酸化物と塩化物の中間的な状態を示しているように見られる。実際に 22132 eV 付近のピークは試料では 300°C までは一つであるもののその形状は RuO<sub>2</sub> と比較的類似している。しかしながら RuO<sub>2</sub> はピークが二つからなっており、ピーク幅も試料よりも明らかに狭いことから、塩化物と酸化物との中間的な状態であるとみなせると考えられる。また、この試料の化学組成を調査したところ、Ru に対して 0.2~0.5 倍程度の物質量の Cl が存在することが分かっており、このことも低温度域での Ru が酸化物と塩化物との混合状態であることを支持している。一方で、温度が 400°C は遷移状態であり、500~700°C では、XANES 形状は金属に近いことがわかった。このことから、この温度域ではおそらく、Ru は金属状態であることが推察される。800°C 以上では、金属とはやや異なるようにも見受けられる。そこでこれらの吸収端エネルギーを見積り比較することとした。

図 3 には吸収端エネルギーを加熱温度に対してプロットした図を示す。ただし吸収端エネルギーは吸光度が 0.5 の時のエネルギー値とすることとした。

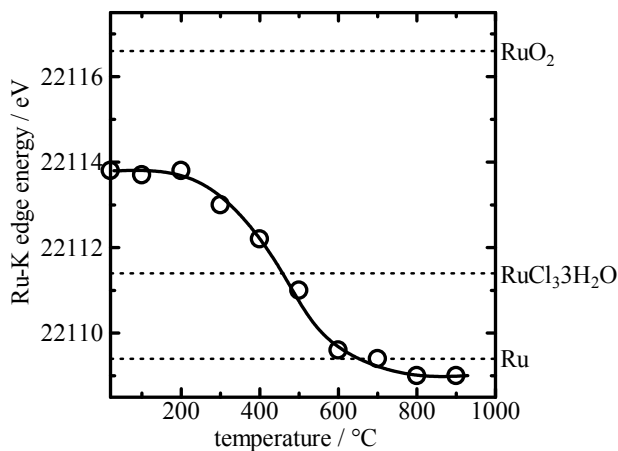


図 3. Rb-Ru 複合化  $\gamma$  リン酸ジルコニウムを 5%NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> ガス中で加熱したときの in-situ での Ru-K XANES スペクトルから見積もった吸収端エネルギーの温度変化

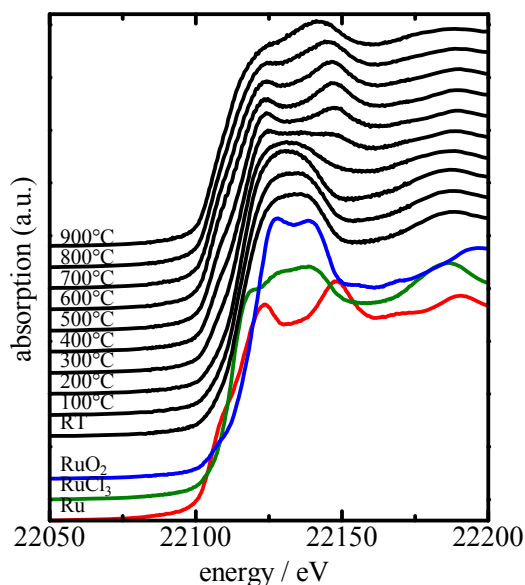


図 2. Rb-Ru 複合化  $\gamma$  リン酸ジルコニウムを 5%NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> ガス中で加熱したときの in-situ での Ru-K XANES スペクトル

この図からも、温度が 200°C 程度まではエネルギーは酸化物と塩化物とのほぼ中間的な状態であり、300°C からエネルギーが減少し始め、600~700°C ではほぼ金属の状態と等しいことが分かった。また、800°C 以上の状態については、図 2 のスペクトルでは 500°C 程度以上の温度で見られる金属 Ru を示す 22132 eV のピークが、800°C 以上程度から再度ピークが一つになっていくように観察されるが、この温度域では吸収端エネルギーが金属 Ru よりも小さくなっていった。このことから、さらに Ru の状態が金属から変化している可能性も考えられる。例えば、Ru 表面が部分的に窒化している可能性も考えられる。実際には Ru の窒化物の存在に関する報告例はほとんどないが、一時的に表面が窒

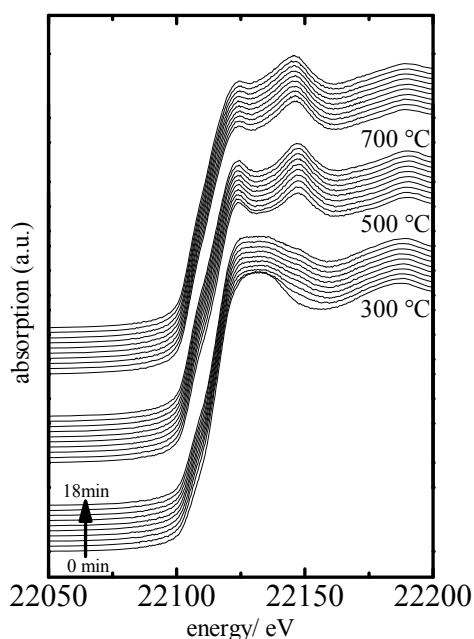


図4. Rb-Ru 複合化  $\gamma$  リン酸ジルコニウムを 5% $\text{NH}_3$ - $\text{N}_2$  ガス中で 300、500 および 700°C で加熱したときの in-situ での Ru-K XANES スペクトルの経時変化

化状態を取る可能性は否定できない。このような点については、XANES、EXAFS をともに詳細に解析する必要がある。

次に、300、500 および 700°C で加熱したときの経時変化を測定した。図 4 にそれぞれの XANES 変化を示す。この図を見る限りは、XANES にはほとんど経時変化は基本的には見られない。300°C では、初期の酸化物と塩化物との中間的状态から、22147 eV 付近が若干変化が確認できた。このピークは金属 Ru に特徴的なピークであり、化学状態が若干変化していくことが分かった。一方で、500°C、700°C ではほとんど変化がなかった。このことから、水素発生量が 700°C で失活するのは Cl による被毒よりも、むしろ Ru が金属状態から他の状態へ変化したことによる可能性が高い。

#### 今後の課題：

水素発生特性について、700°C で活性が低下する原因は現在のところ分かっていないが、特に Ru の状態を XANES のより詳細な解析ができれば解明に向けて大きな前進ができると考えられる。そのため、第一原理計算からの XANES シミュレーションを検討したいと考えている。また、Ru だけでなく、Fe、Co、Ni、Cu、Ag などのより安価な触媒についてアンモニアからの水素発生触媒効果を検討するとともに、今回の知見を基に in-situ による XANES 測定を行うことを課題とする。

#### 参考文献：

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