

## 低温で高活性なアンモニア合成新触媒で見出した触媒粒子のアンカー結合

阿部 仁：KEK 物構研、総研大、JST-ACCEL、丹羽尉博：KEK 物構研、  
北野政明：東工大元素、井上泰徳：東工大フロンティア、笹瀬雅人：東工大元素、  
中尾琢哉：東工大フロンティア、多田朋史：東工大元素、  
横山壽治：東工大元素、JST-ACCEL、原 亨和：東工大フロンティア、JST-ACCEL、  
細野秀雄：東工大元素、東工大フロンティア、JST-ACCEL

無機エレクトライド[Ca<sub>24</sub>Al<sub>28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup>(e)を担体に用いた Ru 触媒がアンモニア合成に高活性を示した[1]。より高活性な Ru/Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 触媒や 2 次元エレクトライド Ca<sub>2</sub>N を用いた Ru/Ca<sub>2</sub>NH 触媒が開発された。これらの触媒の局所構造の理解を目的とし、元素選択的に局所構造情報などが得られる XAFS (X 線吸収微細構造) 実験を行った。同様に Ca, N, H からなる CaNH を担体とした Ru/CaNH 触媒も含めて比較検討した。特徴的な結果は、高活性な Ru/Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 触媒と Ru/Ca<sub>2</sub>NH 触媒において、触媒粒子の Ru と担体中の N との間の Ru-N 結合の形成を見出したことである。一方、活性で劣る Ru/CaNH 触媒では Ru-N 結合は認められなかった。

Ru/Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 触媒の Ru 粒子は担持量 10wt%でも~2 nm と小さく、反応後でも凝集や肥大化が見られなかった。Ru 粒子と Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 担体との間に形成された Ru-N 結合が粒子のアンカーとして働き凝集を防いだため、と考えられる[2]。

Ru/Ca<sub>2</sub>NH 触媒のアンモニア合成活性は Ru/CaNH 触媒に比べて一桁以上高いが、両者の Ru 周囲の局所構造の比較が興味深い。担持量 0.1wt%のこれらの XAFS 解析から、高活性な Ru/Ca<sub>2</sub>NH には Ru-N 結合が明瞭に見られた一方で、Ru/CaNH には Ru-N 結合は認められなかった[3]。Ru/Ca<sub>2</sub>NH では H はヒドリド(H<sup>-</sup>)として存在するが、Ru/CaNH では H はプロトン(H<sup>+</sup>)である。Ru-N 結合の形成には、このような違いも関係していると考えられる。

このように、高活性な Ru/Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 触媒と Ru/Ca<sub>2</sub>NH 触媒では、Ru-N 結合によって Ru 粒子が担体に固定され、凝集が防がれていることがわかった。アンモニア合成活性の維持には、触媒粒子と担体との間の Ru-N 結合のアンカー効果が貢献していると考えられる。

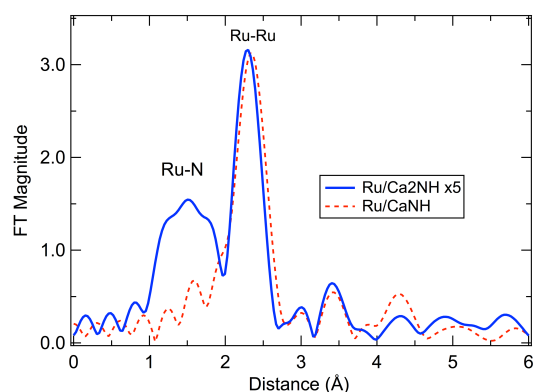


図 1. Ru 周囲の局所構造を表す XAFS 実験で得られたデータ。Ru/Ca<sub>2</sub>NH で Ru-N 結合が明瞭に見出された。

### 参考文献

- [1] M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S.-W. Kim, M. Hara, H. Hosono; *Nat. Chem.*, **4**, 934 (2012).
- [2] Y. Inoue, M. Kitano, K. Kishida, H. Abe, Y. Niwa, M. Sasase, Y. Fujita, H. Ishikawa, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono; *ACS Catal.*, **6**, 7577 (2016).
- [3] H. Abe, Y. Niwa, M. Kitano, Y. Inoue, M. Sasase, T. Nakao, T. Tada, T. Yokoyama, M. Hara, and H. Hosono; *J. Phys. Chem. C*, **121**, 20900 (2017).

### 関連 web

<http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Release/2016/10/06/pressrelease20161008.pdf>