

温和な反応条件下でのアンモニア合成を志向した Ru/Ba_{0.1}/La_{0.45}Ce_{0.45}O_x における Ba の作用機構と 高温還元処理の効果

(京都大) ○佐藤勝俊 (名古屋大) 宮原伸一郎・小倉優太・永岡勝俊
(大分大) 辻丸琴子・和田雄一郎

1. 研究背景

近年、世界的なエネルギー需要の増加と地球温暖化対策の観点から、再生可能エネルギー/水素のキャリアとしてのアンモニアに注目が集まっている。再生可能エネルギーの利用を前提とした場合、現行のハーバーボッシュ法よりも温和な条件(300–400 °C, 0.1–1 MPa)で高い活性を示す触媒の開発が求められる。我々は以前の研究で、耐熱性の La-Ce 複合希土類酸化物に Ru を担持した触媒(Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_x)が、温和な条件下で高い活性を示すことを報告したが¹⁾、この触媒に Ba をドーピングして高温で還元処理をすることで(Ru/Ba_{0.1}/La_{0.45}Ce_{0.45}O_x)、触媒活性が劇的に向上することを見出した²⁾。本研究では、Ba の作用機構と還元処理の効果について検討し、高温還元的作用によって Ba 前駆体の分解が促進され、強力な電子供与能を持つ複合酸化物構造が形成されることで、優れたアンモニア合成活性が発現することを明らかにした。

2. 成果の概要

開発した Ru/Ba_{0.1}/La_{0.45}Ce_{0.45}O_x は還元処理温度の影響を強くうけ、特に 700°C で処理をしたときに、既報の酸化物担持 Ru 触媒を凌駕するアンモニア生成速度(52.3 mmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹, 1.0MPa, 350°C)を示すことを見出した。700°C 還元処理後の触媒を高分解能 STEM-EDX, EELS で解

析したところ、Ru 粒子上に強電子供与性の Ba²⁺, La³⁺, Ce³⁺が含まれた結晶性の低いナノサイズの破片が堆積し、Ru 粒子の表面を被覆していることを見出した(図 1. a)。また、このような構造が形成される過程で、前処理前は主に炭酸塩であった Ba 種の酸化物への分解が進み、より強力な電子供与性が発現することが明らかとなった。これらの作用によって、触媒表面の塩基性複合酸化物から吸着窒素への強力な電子供与がおきることで、アンモニア合成の律速段階である窒素三重結合の解離が促進されていることを明らかにした(図 1. b)。

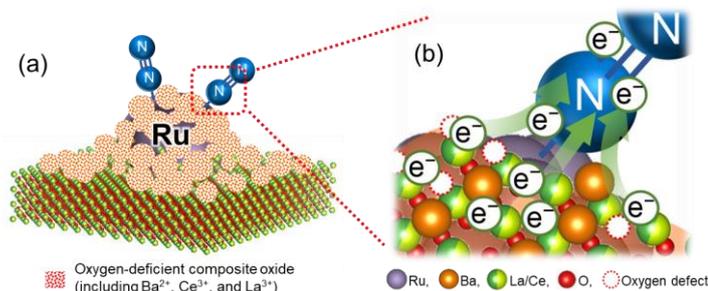


図 1. Ru/Ba_{0.1}/La_{0.45}Ce_{0.45}O_x の模式図. (a) 触媒表面の構造. (b) 吸着 N₂ への電子許与と活性化の想定メカニズム

文献

- 1) Y. Ogura *et al.*, *Chem. Sci.*, 9 (2018) 2230-2237.
- 2) K. Sato, *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8 (2020) 2726-2734.