

電子やイオン等の能動的制御と反応
2018 年度採択研究者

2020 年度 年次報告書

北野 政明

東京工業大学 元素戦略研究センター
准教授

ヒドリドイオンの光励起により駆動するアンモニア合成触媒の開発

§ 1. 研究成果の概要

光照射下でのアンモニア合成を促進する新触媒を探索する中で、希土類酸水素化物 ($\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$, $\text{CeH}_{3-2x}\text{O}_x$) 担持 Ru 触媒が低温でのアンモニア合成に優れた性能を示すことを見いだした。希土類酸水素化物である $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ は、 300°C 付近の中低温領域で世界最高レベルのヒドライドイオン導電性を示す物質であり、 LaH_3 と La_2O_3 の固相合成により作成できるが合成時の原料比を変えることで $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ の H^- イオン量を制御できる。本試料に Ru を担持し、アンモニア合成活性を調べると、 $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$ と比較して触媒作動温度領域が 100°C 程度低下した。また、 $\text{Ru}/\text{CeH}_{3-2x}\text{O}_x$ についても同様の傾向が見られた。 $\text{Ru}/\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ の作動温度領域は、 Ru/LaH_3 と同じでありいずれの場合も H^- 欠陥が表面に形成されると担体表面の仕事関数が小さくなり優れた電子供与性を示すため、Ru 上の N_2 解離を促進する。一方、 Ru/LaH_3 触媒では反応中に触媒表面が徐々に窒化され触媒活性が時間とともに低下する。 $\text{Ru}/\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ は窒化に対する耐性が高く触媒活性が低下しないことがわかった。このように酸水素化物を利用することで、安定して H^- イオン由来の電子供与性を付与できることを明らかにした。

上述した触媒を用い、光照射下でのアンモニア合成を行うと、 Ru/LaH_3 よりも $\text{Ru}/\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ の方が高い触媒活性を示し、光照射によってアンモニア合成活性が大きく向上することがわかった。光触媒である TiO_2 に Ru を担持下触媒で同様の反応を行ってもアンモニア合成活性は確認されず、 H^- イオンが関与する特異な光励起作用が触媒活性に寄与していることが示唆された。本触媒系における反応メカニズムを解明することが、さらなる高性能化を目指す上で重要である。

【代表的な原著論文情報】

- 1) "Ruthenium Catalysts Promoted by Lanthanide Oxyhydrides with High Hydride-Ion Mobility for Low-Temperature Ammonia Synthesis", *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, pp.2003723, 2021
- 2) "Contribution of Nitrogen Vacancies to Ammonia Synthesis over Metal Nitride Catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, pp. 14374–14383, 2020
- 3) "Vacancy-enabled N_2 activation for ammonia synthesis on an Ni-loaded catalyst", *Nature*, vol. 583, pp. 391–395, 2020
- 4) "Air-Stable Calcium Cyanamide Supported Ruthenium Catalyst for Ammonia Synthesis and Decomposition", *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, pp. 6573–6582, 2020