

エネルギーキャリアを志向したアンモニア合成触媒の開発と構造解析

京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点/名古屋大学 佐藤勝俊

21 世紀の人類は様々な問題を抱えているが、特にエネルギー、環境問題の解決は危急の課題である。とりわけ CO₂ 排出量の増大は気候変動や巨大災害の原因の一つと考えられており、世界規模で CO₂ 削減に向けた取組みが加速している。このような背景のもと、化石資源からカーボンフリーな再生可能エネルギーへのシフトが期待されている。しかしながら、気象条件や地理的な制約が多い日本では、再生可能エネルギーの生産設備を大規模に設置、運用することは難しい。そこで、再生可能エネルギーを潤沢に利用可能な海外で水の電解によって水素を製造し、これを貯蔵・取扱が容易な物質へ化学的に転換させ、国内の消費地へ運搬・利用する「エネルギーキャリア」の技術に注目が集まっている。エネルギーキャリアの候補としてはいくつかの物質が想定されているが、我々の研究グループではアンモニアが特に有望であると考え、比較的温和な条件でもアンモニアの生成が可能なルテニウム (Ru) と、希土類酸化物に注目し、エネルギーキャリアとしてのアンモニアを合成するための触媒開発を進めてきた。その結果、いくつかの高活性 Ru 触媒を開発することに成功した (図 1)¹⁻⁴⁾。いずれの触媒においても、活性金属である Ru の構造と担体/助触媒の相互作用を最適に発現させるための特徴的な局所構造を構築することが、高活性発現のための鍵である。本講演では、XAFS をはじめとするキャラクタリゼーションを駆使して明らかにした開発触媒のユニークな構造と作用機構、それぞれのパフォーマンスについて紹介したい。

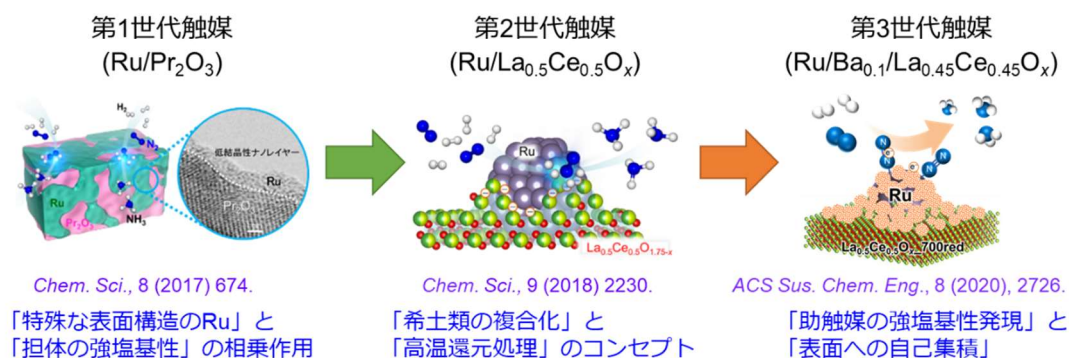


図 1. 開発した希土類酸化物担持ルテニウム触媒とその特徴.

1) Ru/Pr₂O₃ :

Ru 系のアンモニア合成触媒は塩基性の担体/助触媒を用いることで活性が向上することが知られている。これは、塩基性の担体/助触媒から N₂ に電子が供与され、アンモニア合成反応の律速段階である窒素三重結合の解離が促進されるためである。Pr₂O₃ は希土類酸化物の中でも強い塩基性を示す元素であり、担持 Ru 触媒の担体として好適であると我々は考えた。実際、Ru/Pr₂O₃ は温和な条件下で優れたアンモニア合成触媒活性を示すことを見出し

た。触媒表面の構造を詳しく解析し、この理由について詳しく検討した結果、Ru/Pr₂O₃ 表面にはRuが結晶性の低いナノレイヤーとして析出した特徴的な構造が構築されていることが明らかになった。すなわち、Pr₂O₃ の強い塩基性のみならず、配位不飽和なRu原子が触媒表面に多数露出した特徴的な構造が相乗的に作用することでN₂分子の捕捉・活性化を促進することを明らかにした。

2) Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_x :

Ru/Pr₂O₃ の知見をもとに、希土類の中でも特に塩基性の強い軽希土類に注目し、これらを複合化させることでLa_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} 担体を開発した。この担体にRuを担持し、触媒を高温(650°C)で水素処理すると担体表面付近のCeの価数変化が誘発され、還元されたLa_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} 担体の一部がRuナノ粒子の界面を覆う、いわゆるSMSI現象が発現する。このような触媒表面の動的作用を利用することにより、触媒表面に担持された微細なRuナノ粒子と還元された担体が直接接合した構造を構築することに成功した。このような構造のRuナノ粒子が非常に電子供与能の強いN₂活性化サイトとして作用することが、優れたアンモニア合成活性を発現する理由であると結論した。

3) Ru/Ba_{0.1}/La_{0.45}Ce_{0.45}O_x :

Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_x のさらなる高活性化を狙って、助触媒としてのBaの添加を試みた。BaOは強塩基性酸化物として知られており、以前からアンモニア合成触媒の助触媒として使用されてきたが、その強い塩基性故に大気中の水分や二酸化炭素と反応してしまい、塩基性の低いBa(OH)₂やBaCO₃に変化してしまうことが問題であった。我々は、Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_x が示すRuナノ粒子と担体の強い相互作用を利用することで、Ba(OH)₂やBaCO₃を高温還元雰囲気下で効率的にBaOへと破壊することで、Ba本来の強い電子供与能を引き出すことに成功した。また、この過程において、Ba-La-Ceの複合酸化物からなる低結晶性の破片がRuナノ粒子上に自己集積し、表面を覆った非常に特異的な構造が構築されることを明らかにした。このような強塩基性の複合酸化物が直接Ruのナノ粒子と相互作用することで、極めて強力なN₂活性化能が発現する。開発した触媒のアンモニア生成速度はRu/Pr₂O₃に比べて2倍以上、Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_xと比べても約1.5倍に達しており、酸化物担持型Ru触媒としては世界最高レベルの性能を達成することができた。

参考文献

- 1) K. Sato, K. Imamura, Y. Kawano, S. Miyahara, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Nagaoka, *Chem. Sci.*, **8** (2017) 674-679.
- 2) K. Imamura, S. Miyahara, Y. Kawano, K. Sato, Y. Nakasaka, K. Nagaoka, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **105** (2019) 50-56.
- 3) Y. Ogura, K. Sato, S. Miyahara, Y. Kawano, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, S. Hosokawa, K. Nagaoka, *Chem. Sci.*, **9** (2018) 2230-2237.
- 4) K. Sato, S. Miyahara, Y. Ogura, K. Tsujimaru, Y. Wada, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Nagaoka, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8** (2020) 2726-2734.