

# XAFS で見えたアンモニア合成触媒 Ru/Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Ru/Ca<sub>2</sub>NH の Ru-N 結合とそのアンカー効果 Ru-N bond and its anchoring effect of NH<sub>3</sub> synthesis catalysts, Ru/Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and Ru/Ca<sub>2</sub>NH, observed by XAFS

○阿部 仁<sup>1,2,3</sup>, 丹羽尉博<sup>1</sup>, 北野政明<sup>4</sup>, 井上泰徳<sup>5</sup>, 笹瀬雅人<sup>4</sup>, 中尾琢哉<sup>5</sup>,  
多田朋史<sup>4</sup>, 横山壽治<sup>3,4</sup>, 原 亨和<sup>3,5</sup>, 細野秀雄<sup>3,4,5</sup>

<sup>1</sup>KEK 物構研, <sup>2</sup>総研大, <sup>3</sup>JST-ACCEL, <sup>4</sup>東工大元素, <sup>5</sup>東工大フロンティア

アンモニア(NH<sub>3</sub>)合成に高活性を示す触媒として、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<sup>-</sup>)[1]を担体に用いた Ru 触媒が報告された[2]。さらに高い活性を示す Ru/Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>触媒[3]や2次元エレクトライド Ca<sub>2</sub>Nを出発物質に用いた Ru/Ca<sub>2</sub>NH 触媒が開発されてきた[4]。これらの触媒の局所構造を調べるため、XAFS(X線吸収微細構造)実験を行った。Ca<sub>2</sub>NHと同様に Ca, N, H からなる CaNH を担体に用いた Ru/CaNH 触媒も比較検討に用いた。

Ru(10wt%)/Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>触媒の Ru 粒子は~2 nm と小さく、反応後も肥大化が見られない。この触媒で、Ru と Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>担体中の N との間の Ru-N 結合の形成を見出した。Ru-N 結合がアンカーとして働き凝集を防いだと考えられる[3]。

Ru/Ca<sub>2</sub>NH 触媒の NH<sub>3</sub> 合成活性は Ru/CaNH 触媒より一桁以上高い。担持量 0.1wt%のこれらの触媒で、両者の Ru の局所構造を調べた。高活性な Ru/Ca<sub>2</sub>NH には触媒粒子の Ru と Ca<sub>2</sub>NH 担体中の N との間の Ru-N 結合が明瞭に見られた[5]。一方、Ru/CaNH には Ru-N 結合は認められなかった。

以上のように、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、触媒粒子の Ru と担体中の N との間に Ru-N 結合が形成されていることがわかった。この Ru-N 結合のアンカー効果によって Ru 粒子が担体に固定され、凝集が防がれ、NH<sub>3</sub> 合成活性の維持が実現していると考えられる。

[1] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, *Science* **301**, 626 (2003).

[2] 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).

[3] 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).

[4] M. Kitano, Y. Inoue, H. Ishikawa, K. Yamagata, T. Nakao, T. Tada, S. Matsuishi, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, *Chem. Sci.* **7**, 4036 (2016).

[5] 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).