

還元性金属酸化物における水素スピルオーバー経路の解明

(阪大院工¹・京大 ESICB²・京都工繊大³) ○森 浩亮^{1,2}・俊 和希¹・増田 晋也¹・橋本 直樹¹・小林 久芳³・山下 弘巳^{1,2}

Unraveling Hydrogen Spillover Pathways over Reducible Metal Oxide (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²ESICB Kyoto University, ³Kyoto Institute of Technology)

○Kohsuke Mori,^{1,2} Shun Kazuki,¹ Shinya Masuda,¹ Naoki Hashimoto,¹ Hisayoshi Kobayashi,³ Hiromi Yamashita^{1,2}

Hydrogen spillover in typical reducible metal oxides, such as TiO₂, CeO₂, and WO₃, was elucidated by combining systematic characterization methods involving various *in situ* techniques and kinetic analysis. TiO₂ and CeO₂ were proven to be promising platforms for the synthesis of non-equilibrium RuNi binary solid solution alloy nanoparticles displaying a synergistic promotional effect in the hydrolysis of ammonia borane. Such behavior was driven by the simultaneous reduction of both cations under a H₂ atmosphere over TiO₂ and CeO₂, in which hydrogen spillover favorably occurred over their surfaces rather than within their bulk phases. Conversely, hydrogen atoms were found to preferentially migrate within the bulk prior to the surface over WO₃. Thus, the reductions of both cations occurred individually on WO₃, which resulted in the formation of segregated NPs with no activity enhancement.

Keywords : Hydrogen Spillover; Alloy Nanoparticle; Reducible Metal Oxide

水素スピルオーバーとは、金属粒子上で解離吸着した水素原子が触媒担体へと流れる現象である¹⁾。これまで我々は Ru³⁺と Ni²⁺を担持した TiO₂ に水素昇温還元を施すと水素スピルオーバーが発現し、その強い還元駆動力によって非平衡 RuNi 合金粒子が形成することを見出してきた^{2,3)}。本研究では、この RuNi 合金粒子が各種還元性酸化物担体上で形成するかどうかを指標とすることで、それぞれの水素スピルオーバー機構の解明を目指した。

アンモニアボランからの水素生成反応において、RuNi/TiO₂、RuNi/CeO₂ はともに Ru のみを担持した触媒と比べて合金効果により高い活性を示した。一方、RuNi/WO₃ では合金効果が発現せず Ru/WO₃ と同等の活性を示した。H/D 交換反応を利用した *in-situ* DRIFT 測定では、TiO₂ の場合 50 °C で、CeO₂ では 50~150 °C の間で 2600-2700cm⁻¹ 付近に δ_{O-D} 基が観察された。すなわち TiO₂ や CeO₂ では表面のスピルオーバーが優先的に起こり、それゆえ Ru と Ni の合金化が促進されたと言える。一方、WO₃ では 150~250 °C の間でピークが確認されたことから内部のスピルオーバーが優先的に進行するため合金が生成しなかったと言える。

1) K. Mori, N. Hashimoto, N. Kamiuchi, H. Yoshida, H. Kobayashi, H. Yamashita, *Nat. Commun.*, **2021**, 12, 3884–3893

2) K. Mori, K. Miyawaki, H. Yamashita, *ACS Catal.*, **2016**, 6, 3128-3135.

3) S. Masuda, K. Shun, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 4194-4203.