

Ru/Sr_{1-x}Ba_xZrO₃ 触媒の担体組成比変化と電場アンモニア合成への影響

(早稲田大) 〇土井 咲英・田中 雄太・村上 洸太・伊東 一陽・水谷 優太・七種 紘規・比護 拓馬・常木 英昭・関根 泰

1. 緒言

アンモニア(NH₃)は水素含有率が高くカーボンフリーな点から、水素キャリアとして注目が集まっている。しかし、NH₃の合成には高温高压条件が必要であり、再エネを利用したオンサイト・オンデマンドでの水素キャリア合成としては、反応の低温化が期待される。そこで我々は、反応場に電場を印加して低温での反応を促進する電場触媒反応を用い、NH₃合成の低温化を目指してきた¹⁻⁴⁾。これまでに、電場印加により担体表面上を伝導するプロトンがN₂の解離を促進すること、特異なN₂H中間体の生成エネルギーが反応速度を決めることを示してきた。本検討では、ペロブスカイト型酸化物担体(Sr_{1-x}Ba_xZrO₃)の組成を制御し、NH₃合成速度の向上を目指すとともに、その組成変化が担体のプロトン供与能へ与える影響についてDFT計算による検討を行った。

2. 実験⁵⁾

Sr_{1-x}Ba_xZrO₃ 担体のプロトン供与能を評価するためにDFT計算を行った。DFT計算では、Sr_{1-x}Ba_xZrO₃の表面酸素に水素原子を吸着させ、その吸着エネルギーを評価した。パッケージはVASP5.4.1を使用し、汎関数はGGA-PBE、カットオフエネルギーは400 eV、k点メッシュは(111)とした。スラブは、結晶構造解析で観測された対称性を持つようなバルクを準備したのち、最安定面で切断することで構築した。

5.0wt%Ru/Sr_{1-x}Ba_xZrO₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.5)を触媒として用いた。装置は常圧固定床流通式反応器を用い、試験前にN₂:H₂=1:3 (240 SCCM), 723 K, 2 hの条件で還元処理を行ったのち、触媒層の両端に電極を設置し6.0 mAの直流電流を印加した。反応速度は無電場のときにN₂の解離が直接進行しない473 Kで評価した。

3. 結果および考察⁵⁾

DFT計算によりSr_{1-x}Ba_xZrO₃担体への水素の吸着エネルギーを評価した結果をFig. 1に示す。結果、担体組成がSr²⁺の25%をBa²⁺で置換した場合に格子酸素への水素原子の吸着エネルギーが減少、つまりプロトン供与能が向上することが確認された。また、Bader電荷解析や状態密度計算の結果から、微量のBa²⁺置換により酸化物表面が歪み、Ba²⁺周りの表面酸素の電子状態が電子リッチな状態に変化したことにより水素原子の吸着エネルギーが減少し、プロトン供与能が向上したと考えられる。

活性試験の結果をFig. 2に示す。活性試験でもSr²⁺を微量のBa²⁺で置換した際に電場NH₃合成速度が向上することが確認され、DFT計算による予測を

実験側からも裏付けることができた。このとき、Ba²⁺はペロブスカイト構造のAサイトに任意の割合で固溶していること、担体組成の変化にかかわらずRu粒子径、担体の表面積、Ruの電子状態は大きく変化していないことを確認している。

本検討の結果から、担体表面上のプロトンが関与する触媒反応において、担体への異種カチオンドーピングにより触媒性能を制御できること、また、その触媒性能がDFT計算によって予測できることを明らかにした。

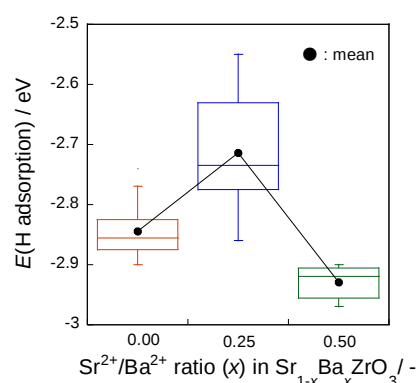


Fig. 1 Sr_{1-x}Ba_xZrO₃の格子酸素への水素原子吸着エネルギー変化

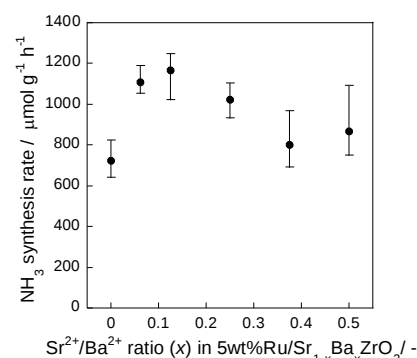


Fig. 2 活性試験 (5.0wt%Ru/Sr_{1-x}Ba_xZrO₃, N₂:H₂=1:3, 240 SCCM, 473 K, 0.1 MPa, 6.0 mA).

- 1) R. Manabe et al., *Chem. Sci.*, **8**, 5434-5439 (2017).
- 2) K. Murakami et al., *Catal. Today*, **3**, 271-275 (2018).
- 3) K. Murakami et al., *Catal. Today*, **351**, 119-124 (2020).
- 4) K. Murakami et al., *J. Chem. Phys.*, **151**, 064708 (2019).
- 5) Y. Tanaka et al., *RSC Adv.*, **11**, 7621-7626 (2021).