T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アンモニア合成及び分解における触媒担体上のルテニウムとアニオンの相互作用の役割
Title(English)	Role of Ru-anion interaction on the support surface in synthesis and decomposition of ammonia
著者(和文)	中尾琢哉
Author(English)	Takuya Nakao
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11448号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:細野 秀雄,多田 朋史,神谷 利夫,原 亨和,北野 政明,平松 秀典,松石 聡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11448号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 系 材料 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 （ 工学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	中尾 琢哉	指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	細野 秀雄 教授
		指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	多田 朋史 教授

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

金属担持触媒の界面では、担体から金属への電子注入や担体と金属間での原子移動をともなう触媒反応を促進する現象が数多く発現する。これらの現象は金属担体間相互作用(metal-support interaction, MSI)と総称され、その機構解明や触媒機能促進のため数多くの研究が行われている。しかし、MSI の中で対象とされている担体の殆どが酸化物であり、窒化物や水素化物といった酸化物以外の担体材料と遷移金属の MSI に対する知見は少ない。最近、アンモニア合成･分解の触媒反応において、電子化物や水素化物、窒化物を Ru の担体に用いることで、低温･低圧化での劇的な機能向上や従来の酸化物担体では報告されていない特異な反応機構が見出されている。このような背景から、Ru と担体アニオン間の相互作用によるアンモニア合成･分解の促進機構に着目し、アニオン電子や H^-, N^{3-}等の担体アニオンが関わる新奇反応機構の解明を今研究の目的とした。

第一章では、Ru 担持アンモニア合成・分解触媒およびそれらに関係する金属担体間相互作用に関する歴史と特徴をまとめた。また、本研究の背景および研究意義を明記し目的を述べた。

第二章では、Ru/担体間化学結合強さと Ru 粒子サイズの関係を調べた。担持金属粒子の凝集過程を仮定し、密度汎関数法に基づく理論計算から求めた担持 Ru 単原子の吸着･移動エネルギーの大小から Ru 粒子サイズを予測した。そして STEM 測定から Ru 粒子径を実測し、予測の妥当性を検証した。各担体上の Ru 単原子の吸着･移動エネルギーの大きさ、Ru/担体アニオン間共有結合の強さは Ca_3N_2 > Ca_2Si >> CaO > CaF_2 となった。STEM を用いた観察により得られた Ru の粒径は Ca_3N_2, Ca_2Si 上では 1~15 nm、CaO, CaF_2 上では 20~100 nm となり、吸着･移動エネルギーから得た傾向と一致した。また、Ru 粒子サイズは担体の比表面積に依存しなかった。以上より、担体の比表面積ではなく Ru /担体アニオン間の共有結合強度が粒子径を支配する要因であること、および、Ru 単原子の吸着エネルギーが担持 Ru 粒子径の指標となることを結論とした。

第三章では、Ru 担持 Ca_2NH 触媒を用いたアンモニア合成の反応機構および律速段階を、密度汎関数法に基づく第一原理計算とミクロキネティックモデルを用いて調べた。実験事実に基づいた考察から、Ru/Ca_2NH によるアンモニア合成の反応場を Ru/Ca_2NH 界面だと仮定し、アンモニア合成の全ての素過程（窒素分子･水素分子開裂、NH_x 種形成、Ru 表面から担体表面水素欠陥(V_H)への水素の移動、など）を組み立てた。また、各素反応の解析を行ったところ、Ru 担持水素化物触媒において、(i)電子注入による窒素開裂の活性化、(ii)担体表面水素を用いた NH_x 形成、(iii)Ru 表面から表面 V_H への水素の移動による水素被毒抑制が重要な機構であることを見出した。次に、第一原理計算から得られた各素反応の活性化エネルギーおよび始状態・遷移状態・終状態における分子および中間生成体の分配関数を使ったミクロキネティックモデルにより、各素反応が律速段階だと仮定されたときのターンオーバー頻度(TOF)を求めた。第一原理計算とミクロキネティックモデルから TOF の比較から、NH_3 形成が律速段階であることを見出した。また、得られた NH_3 形成の TOF は実験値をよく再現することから、本研究で提案した反応機構の妥当性が裏づけられた。

第四章では、Ru 担持水素化物触媒において、表面水素欠陥(V_H)にはアニオン電子が局在するため、Ru への電子注入効果を示すほか、Ru 表面に吸着した水素を H^-として取り込み水素被毒を抑制する効果をもつ。そこで、これらの反応を促進することを目的に、遷移金属(TM)を Ru にドープし、V_H 生成エネルギーや Ru/水素化物間での水素の移動活性化障壁の傾向を第一原理計算により調べた。水素化物担体としては Ca_2NH を選択した。TM として様々な 3d-5d の遷移金属を選んだときの V_H 生成エネルギーを体系的に調べたところ、Ru と比べ V_H 生成を促進することができるのは前期周期遷移金属(Sc, Ti, Y, Zr, Nb La, Hf, Ta)と後期遷移金属(Fe, Co, Rh, Os, Ir)であることを見出した。また、H と結合している Ru と TM の電荷が Ru/Ca_2NH 界面における水素欠陥生成エネルギーの指標となることが分かった。また、これらの TM のうち、Nb, La, Hf, Ta, Os, Ir は Ru-TM/Ca_2NH 間の水素移動を単体 Ru よりも促進することができることを見出した。以上の結果から Ru に対する適切な TM のドーピングは、Ru/水素化物界面での水素欠陥生成および水素の移動を促進しうると結論した。

第五章では、Ru 担持 C12A7:e^-および金属担持なし C12A7:e−を用いたアンモニア分解機構を第一原理計算と実験から明らかにした。まず、Ru 担持 C12A7:e^-触媒のアンモニア分解機構を第一原理計算に

より調べた。実験から提案されている C12A7:e^-から Ru への電子注入による N-N 再結合反応の促進機構を第一原理計算により実証した。次に、C12A7:e^-のみを用いたアンモニア分解機構を第一原理計算により調べた。C12A7:e^-表面では吸着した NH_3 の N-H が開裂し、NH_2 同士が反応し N_2H_4 となり、さらに N-H 開裂が起こり N_2 となる。また、開裂した H は H^+と H^-として吸着し、それらが反応することで H_2 として脱離する。次に、第一原理計算により予測された C12A7:e^-を用いたアンモニア分解機構の実験的実証を試みた。600°C 程度からわずかながら活性を示すこと、800°C で反応後の C12A7 ケージには NH_x 種と N_2 が取り込まれていることを見出した。また、N_2 分子の電荷は中性であることも明らかにした。この結果から、NH_x 種は反応中に C12A7 のケージ内に取り込まれ、ケージ内で更なる反応（N-H 開裂や N-N 再結合）が進行する経路が見出された。

第六章では本研究における結果を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 系 材料 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	中尾 琢哉	指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	細野 秀雄 教授
		指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	多田 朋史 教授

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

The role of the interaction of Ru-support's anion in NH_3 synthesis and decomposition using Ru-supported catalysts was comprehensively investigated in this thesis. I clarified the covalent bond of Ru-anions such as Si^{4-}, N^{3-}, O^{2-}, and F^- for the anchoring effect of Ru particles on supports. The size and shape of the supported Ru particles is controlled by the covalent bond strength of the Ru-support's anion. The strength of the covalent bond of Ru-anion is determined by the energy level differences of the density of states of Ru and the support's anion. Moreover, the anionic electron and H^- on supports changed the reaction mechanisms of NH_3 synthesis and decomposition using Ru-supported catalysts drastically. I also clarified the role of the anionic electrons and H^- in NH_3 synthesis using Ru-loaded hydride catalysts. The critical mechanisms for the promotion of NH_3 synthesis were unveiled as follows. The anionic electron injection into Ru promotes the N_2 dissociation through the back-donation from Ru to N_2 π^* orbital. Negatively charged H ($H^{\delta-}$) becomes stable at the Ru/hydride interface rather than Ru surface, which can prevent the hydrogen poisoning on the Ru surface by the H migration from Ru surface into the interface. Besides, $H^{\delta-}$ at the Ru/hydride interface facilitated the NH_x formation at the interface. I also clarified the role of the anionic electrons in NH_3 decomposition using Ru-loaded electrides. The anionic electron can promote not only the N_2 dissociation in NH_3 synthesis but also the N-N bond recombination in NH_3 decomposition. Besides, negatively charged Ru by the anionic electron injection also assisted N-H bond cleavage.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).