担持 Ru 触媒上のアンモニア合成反応における SMSI の効果

(1992 年 6 月 29 日 受理)

平本 純章・国森 公夫*・内島 俊雄

本研究では、窒素の活性化過程において、表面金属への電子供与効果が重要視されるアンモニア合成反応に注目し、この反応に対する SMSI (NbO_x によるデコレーション) の効果を検討した。触媒には、SMSI 酸化物である Nb_2O_5 を担体および添加物として用いて、その反応活性の還元処理温度依存性を調べた。さらに、 H_2 吸着測定および XRD 測定を行い、SMSI 状態の表面金属サイトの状態と反応活性との関連性を検討した。担体効果を調べるために、SMSI 酸化物である Nb_2O_5 と non-SMSI 酸化物である SiO_2 を、それぞれ担体として用いた触媒を比較したところ、 Ru/SiO_2 では、反応速度が還元処理温度に依存する傾向がみられず、一方、 $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ では還元温度の上昇にしたがって活性が徐々に低下し、SMSI 的挙動を示すことが確認された。また、 Nb_2O_5 を添加した系でも同様の検討を行ったところ、添加量の少ない触媒では、無添加である Ru/SiO_2 よりも活性が促進される結果を与え、さらに Nb_2O_5 添加量を増加させると還元処理温度依存性が強くなる傾向を示した。吸着量測定から、 Ru/SiO_2 と比べて Nb_2O_5 添加触媒の表面 Ru 金属原子数の減少が確認されているにもかかわらず、後者の活性がむしろ高くなるという結果は、金属と酸化物との強い相互作用により表面金属原子当たりの活性が促進されていることを示している。また、高温還元後に活性化エネルギーが減少することから、 NbO_x による幾何学的阻害効果のほかに、電子的 (リガンド) 効果による活性促進効果が同時に作用していると考えられる。

1 緒 言

これまでに、著者らは金属・酸化物相互作用 (SMSI: strong metal-support interaction) について様々な角度から研究を行ってきた¹⁾。この現象は、 Nb_2O_5 担持金属触媒などの 500 °C の高温還元 (HTR: high-temperature reduction) 処理後に室温での H_2 , CO 吸着能が顕著に減少し、その後の酸素処理および低温還元 (LTR: low-temperature reduction) 処理 (200 °C) によって元の吸着能に戻るというものである。現在、SMSI の機構として、担体酸化物の部分還元種 NbO_x が金属表面を被覆するとするデコレーションモデルが受け入れられている²⁾。

触媒反応に対する SMSI 効果として、表面金属原子の減少という物理的效果によって、比較的大きなアンサンブルを必要とする、構造敏感反応であるエタンおよびシクロヘキサン水素化分解反応では、約 6 桁の顕著な活性低下が確認されている³⁾。しかし一方で、構造敏感反応とされているアンモニア分解反応におい

て、HTR 処理後の活性低下があまり顕著でないという例⁴⁾や、またエチレンヒドロホルミル化反応における CO 挿入反応が SMSI 状態で促進されることなどから⁵⁾、 NbO_x の幾何学的被覆効果による活性抑制のみならず、電子的あるいはリガンド効果による活性の増大もあり得ることが示されている。

本研究では、アンモニア分解反応の逆反応であり、一般に構造敏感反応であるとされるアンモニア合成反応に注目し、種々の担持 Ru 触媒について SMSI 効果の検討を行った。秋鹿らは、Ru 金属がアンモニア合成反応において活性が高いことを見だし、一連の精力的な研究を行っている⁶⁾。とくに Ru は添加物や担体の効果が顕著に現れる金属とされており、様々な研究報告がなされているが⁷⁾、SMSI にともなう活性変化については報告例がない。そこで本研究では、アンモニア合成反応に及ぼす SMSI 状態 (NbO_x によるデコレーション) の効果を明らかにしようとした。

2 実 験

2.1 触媒調製

担体には、 SiO_2 (JRC-SIO-3), Al_2O_3 (JRC-ALO-4), TiO_2

- 筑波大学物質工学系, 305 つくば市天王台 1-1-1
- 1) K. Kunimori, H. Arakawa, T. Uchijima, *Studies in Surfaces Science and Catalysis*, 54, in: Future Opportunities in Catalytic and Separation Technology, eds. M. Misono, Y. Morooka, S. Kimura (Elsevier, 1990) p. 144.
 - 2) G. L. Haller, D. E. Resasco, *Adv. Catal.*, 36 (Academic Press, New York, 1989) p. 173.
 - 3) 前田 啓, 国森公夫, 内島俊雄, 日化, 1992, 267.

- 4) A. Maeda, Z. Hu, K. Kunimori, T. Uchijima, *Cat. Lett.*, 1, 155(1988).
- 5) A. Maeda, F. Yamakawa, K. Kunimori, T. Uchijima, *ibid.*, 4, 107(1990).
- 6) For example, K. Aika, K. Shimazaki, Y. Hattori, A. Ohya, S. Oshima, K. Shirota, A. Ozaki, *J. Catal.*, 92, 296(1985).

(JRC-TIO-4), Nb_2O_5 (CBMM 製 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ を空气中で 500°C 焼成) をそれぞれ使用した。用意した担体に, $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ および $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ をそれぞれ H_2O , THF に溶解した金属前駆体溶液を用い, 含浸法 (incipient wetness) によって担持した。その後, 110°C で一晚乾燥させ, 前処理として 500°C 還元処理を施して使用した。また, Nb_2O_5 添加 Ru/SiO_2 触媒の調製には, $(\text{NH}_4)_3(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)$ 水溶液を用いた。

2.2 吸着量およびX線回折測定

水素吸着量測定には, 通常のガラス製真空装置 (到達真空度: 10^{-6} Torr) を用いた⁹⁾。 500°C 還元後の触媒に 400°C 酸素処理を行った後, 各温度での水素処理ならびに脱気処理を施した。処理後に, 室温において水素吸着量を測定し, それを吸着水素原子数と触媒金属原子数の比 (H/Ru) で表した。また, X線回折測定 ($\text{CuK}\alpha$, 40 kV , 30 mA) による Ru 回折ピークから, Scherrer の式を用いた半値幅法により, 平均 Ru 粒径を求めた⁹⁾。

2.3 アンモニア合成反応

アンモニア合成反応の活性測定は, 高圧流通系反応装置を用いて行った。反応ガスとして N_2 と H_2 の混合ガス (N_2 : 33%) を用い, 流量は 80 ml/min , 触媒量は 1 g とした。触媒には前処理として 400°C 酸素処理 1 時間, $200\sim 500^\circ\text{C}$ での水素処理を 1 時間行った後, 圧力を 20 kg/cm^2 として反応を行った。また, 液体窒素によって一定時間トラップした後, アンモニアの定量をガスクロマトグラフを用いて行った。

3 結果と考察

3.1 Ru 触媒の分散度

表 1 に, 使用した触媒について, X線回折および化学吸着測定から算出した分散度を比較した。 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を前駆体とした触媒については, H_2 化学吸着量 (H/Ru) が X線回折による分散度を上回っている。一般に金属粒径は均一でなく, ある程度の幅で分布していると考えられる。このような場合, 吸着測定から得られる分散度はすべての粒子の総表面積に対応する値となるのに対し, XRD 測定では高分散金属微粒子は検知されず, 低分散な部分しかピークに現れないため, 吸着測定からの分散度の方が XRD によるよりも高分散となる傾向があるためと考えられる⁹⁾。

Table 1 Ru dispersion measured by X-ray diffraction (XRD) and H_2 chemisorption

Catalyst	Precursor	XRD		Chemisorption ^{a)} H/Ru
		$d(\text{nm})$	Dispersion	
2.6%Ru/SiO ₂	Ru ₃ (CO) ₁₂	12.0	0.079	0.28
2.6%Ru/Al ₂ O ₃		11.8	0.080	0.26
2.6%Ru/TiO ₂		15.5	0.061	0.29
2.6%Ru/Nb ₂ O ₅		21.7	0.044	0.22
5%Ru/SiO ₂	RuCl ₃	13.4	0.070	0.061
5%Ru/Nb ₂ O ₅		9.2	0.098	0.011

a) Pre-oxidation at 400°C and reduction treatment at 200°C .

7) 門脇 靖, 村田修三, 秋鹿研一, 触媒, 33, 380(1991).

8) K. Kunimori, Y. Ikeda, M. Soma, T. Uchijima, *J. Catal.*, 79, 185(1983).

9) 国森公夫, 橋本 剛, 伊藤伸一, 内島俊雄, 電気化学, 54, 868(1986).

Table 2 Change in Ru dispersion and the NH_3 synthesis activity after the decomposition of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ and the oxidation and reduction cycle

Catalyst	H/Ru		Rate ^{a) d)}	
	R ^{a)}	R-O-R ^{b)}	R ^{a)}	R-O-R ^{b)}
2.6%Ru/Al ₂ O ₃	0.74	0.26	240	0.117
2.6%Ru/TiO ₂	0.45	0.29	331	0.229
2.6%Ru/Nb ₂ O ₅	0.31	0.22	245	2.51

a) Reduction treatment at 500°C (Carbonyl is decomposed).

b) Pre-oxidation at 400°C and reduction at 200°C .

c) $\times 10^{-8}$ molecules converted per total Ru atoms per sec.

d) Reaction temperature: 200°C .

一方, 5% Ru/SiO_2 触媒では, 水素吸着量 (H/Ru) が XRD からの分散度とほぼ一致している。また, RuCl_3 を前駆体とした 5% $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 触媒では, 水素吸着量 (H/Ru) が XRD からの分散度より, かなり小さくなっている。このことは, 残存塩素による影響も考えられるが, 200°C の低温還元後においても, すでに Nb_2O_5 が Ru 金属表面に存在している可能性も考えられる¹⁰⁾。

表 2 には, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を前駆体とした触媒について, カルボニルの分解還元直後とその後に酸素処理を施したときの分散度および全 Ru 原子当たりのアンモニア合成反応活性を比較した。H/Ru は Al_2O_3 , TiO_2 そして Nb_2O_5 の 3 担体に共通してカルボニルの分解直後に高分散な値を示しており, その後 400°C 酸素処理および 200°C 水素還元処理を施すことにより低分散となることがわかる。この結果は Al_2O_3 担体を用いた奥原らの報告¹¹⁾とよく一致している。この分散度の減少は, 金属粒径の増大に起因することが X線回折によって確認されている。また, アンモニア合成反応活性も, 酸素処理後の活性と比較して, カルボニルの分解直後に 2 桁以上高く興味深い結果となっている。

3.2 担体効果

図 1 に, 反応温度 200°C における, 各触媒のアンモニア合成反応活性の還元処理温度依存性を示した。 Ru/SiO_2 , $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ では, 還元処理温度による活性変化はほとんどみられない。 Ru/TiO_2 は, 500°C HTR 処理後, 活性低下の挙動を示しており, その度合いは 200°C LTR 処理後の活性と比較して, 1 桁程度となっている。 $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ は, 還元処理温度依存性が Ru/TiO_2 よりもさらに顕著で, LTR 処理後に比べて, およそ 2 桁の活性低下となっている。従って, アンモニア合成反応においては, TiO_2 よりも Nb_2O_5 の方が, 相対的に SMSI の効果が大きいことがわかる。しかし, $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ の SMSI 効果も, 先に報告した $\text{Rh}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ におけるエタンおよびシクロヘキサン水素化分解反応でみられた 5~6 桁の著しい活性抑制⁹⁾とは異なる結果である。また, Nb_2O_5 および TiO_2 担持触媒では, non-SMSI 酸化物である SiO_2 あるいは Al_2O_3 担体の場合と比べて, 還元温度 200°C におけるアンモニア合成反応の活性が高い。この結果は, LTR

10) K. Kunimori, K. Ito, K. Iwai, T. Uchijima, *Chem. Lett.*, 1986, 573.

11) T. Okuhara, T. Kimura, K. Kobayashi, M. Misono, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 938(1984).

Fig. 1 Effects of catalyst reduction temperature on the NH_3 synthesis activity over supported Ru catalysts

Reaction temperature : 200 °C

○ : 2.6% Ru/ Nb_2O_5 ; △ : 2.6% Ru/ Al_2O_3 ;

□ : 2.6% Ru/ TiO_2 ; ● : 2.6% Ru/ SiO_2

Fig. 2 Effects of catalyst reduction temperature on the H_2 chemisorption capacity (H/Ru)

○ : 2.6% Ru/ Nb_2O_5 ; △ : 2.6% Ru/ Al_2O_3 ;

□ : 2.6% Ru/ TiO_2 ; ● : 2.6% Ru/ SiO_2

処理後も、担体である Nb_2O_5 などが活性種である Ru 金属と相互作用をし、アンモニア合成活性を促進していると考えられる。同様な現象は、 $\text{Rh}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 触媒による CO 水素化反応においても観測された³⁾。

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を前駆体とした 4 触媒について、水素吸着量の還元処理温度依存性をまとめ、図 2 に示す。Ru/ SiO_2 では、LTR 処理後と HTR 処理後で水素吸着量は変化しないが、Ru/ Al_2O_3 では、HTR 処理後に少し水素吸着量の減少が認められる。これは、

Fig. 3 Effects of catalyst reduction temperature on the specific activity (TOF) based on H/Ru value

Reaction temperature : 200 °C

○ : 2.6% Ru/ Nb_2O_5 ; △ : 2.6% Ru/ Al_2O_3 ;

□ : 2.6% Ru/ TiO_2 ; ● : 2.6% Ru/ SiO_2

Table 3 Effects of H_2 reduction treatment on the H_2 chemisorption capacity (H/Ru) and the NH_3 synthesis activity over supported Ru catalysts

Catalyst	Red. temp. (°C)	H/Ru	Rate ^{a) b)}	T.O.F. ^{b) c) d)}	E_a (kcal/mol)
5% Ru/ SiO_2	300	0.061	4.79	7.76	23.0
	500	0.042	3.31	7.79	21.0
5% Ru/ Nb_2O_5	200	0.011	11.7	110	33.3
	300	0.0047	1.15	33.1	21.5
	400	0.0037	0.12	3.24	22.7
	500	0.0022	0.30	20.9	21.5
2.6% Ru/ SiO_2	200	0.28	5.37	1.95	25.2
	500	0.28	6.03	2.14	25.0
2.6% Ru/ Al_2O_3	200	0.26	11.7	4.57	23.8
	500	0.19	3.55	1.91	26.0
2.6% Ru/ TiO_2	200	0.29	22.9	7.94	25.0
	300	0.26	8.71	3.39	29.4
	500	0.26	5.13	2.09	29.0
2.6% Ru/ Nb_2O_5	200	0.22	251	112	—
	300	0.057	11.5	20.0	28.0
	400	—	2.19	11.7 ^{e)}	31.0
	500	0.018	5.13	25.7	21.0

a) $\times 10^{-10}$ molecules converted per total Ru atoms per sec.

b) Reaction temperature : 200 °C.

c) $\times 10^{-9}$ molecules converted per surface Ru atoms per sec.

d) Based on H/Ru value.

e) H/Ru value estimated in Fig. 2 was used.

Ru 粒径の増大に起因すると考えられる¹¹⁾。一方、Ru/ TiO_2 は還元処理温度の上昇にともない、水素吸着量の低下が見られるがその効果はわずかであるのに比べて、Ru/ Nb_2O_5 では著しく水素吸着量が減少している。Bond らは¹²⁾、Ru/ TiO_2 上のブタン水素化分解反応では典型的な SMSI 効果を観測しているが、Ru/ TiO_2

触媒系の H_2 吸着挙動については、今後の詳細な検討が必要であることを指摘している。Rh 触媒系では、SMSI のデコレーションの効果は Rh/TiO₂ よりも Rh/Nb₂O₅ で顕著に現れることが報告されており¹²⁾、この傾向は Ru/TiO₂、Ru/Nb₂O₅ 触媒においても定性的に一致している。この事実、アンモニア合成反応の結果 (図 1) と対応しているものと考えられる。

図 3 には、各触媒のアンモニア合成反応比活性 (TOF) の還元温度依存性を示す。ここで、TOF 値は、各還元温度における水素吸着量 (H/Ru) を用いて算出した。Ru/Nb₂O₅ の活性は還元が進むとともに低下していくが、すべての還元温度領域で Ru/SiO₂、Ru/Al₂O₃、Ru/TiO₂ と比較して TOF 値は高く、とくに 500 °C HTR 処理後の、SMSI 状態で活性が上昇傾向にある。

表 3 に、種々の担体を用いた Ru 触媒によるアンモニア合成反応活性ならびに活性化エネルギーを比較する。Ru/SiO₂ によるアンモニア合成反応の活性化エネルギーは、還元処理温度による変化を示さないのに対し、Ru/Nb₂O₅ においては HTR 後の活性化エネルギーは LTR 後よりもおよそ 10 kcal/mol 低くなる傾向が見られる。また、TOF 値の還元温度依存性は、5% Ru/Nb₂O₅ と 2.6% Ru/Nb₂O₅ で非常に良い一致を示している。

構造敏感とされているアンモニア合成反応において、Ru/Nb₂O₅ の HTR 処理後の活性は、幾何学的効果だけを考えれば、SMSI におけるデコレーションによりアンサンブルが破壊されて顕著な抑制が予測される場所であるが、結果はアンモニア分解反応⁴⁾と同様、あまり著しい活性の抑制はみられず、むしろ TOF で評価すれば、 H_2 500 °C 処理後は上昇の傾向にある。また、表 3 に示したように、還元処理温度により活性化エネルギーが変化していることから、担体還元種と Ru 金属との間の電子的 (リガンド) 効果によって表面金属が活性化されている可能性が示唆される。

3.3 Nb₂O₅ 添加効果

5% Ru/SiO₂ 触媒に Nb₂O₅ を添加し、Ru 表面を Nb₂O₅ で修飾した触媒 (添加量 Nb/Ru 原子数比 1 および 3) について検討した。

表 4 に、各触媒のアンモニア合成反応活性、水素吸着量および

Table 4 Effects of H_2 reduction treatment on the H_2 chemisorption capacity (H/Ru) and the NH_3 synthesis activity over Nb₂O₅-promoted Ru catalysts

Catalyst	H/Ru		T. O. F. ^{a) b) c)}		E_a (kcal/mol)	
	200 ^{d)}	500 ^{d)}	200 ^{d)}	500 ^{d)}	200 ^{d)}	500 ^{d)}
5% Ru/SiO ₂	0.061	0.042	7.76 ^{e)}	7.94	23.0	21.0
Nb ₂ O ₅ -Ru/SiO ₂ (Nb/Ru=1)	0.062	0.020	47.9	69.2	24.9	14.2
Nb ₂ O ₅ -Ru/SiO ₂ (Nb/Ru=3)	0.039	0.0031	15.5	34.7	23.8	14.4

a) Reaction temperature : 200 °C.

b) $\times 10^{-9}$ molecules converted per surface Ru atoms per sec.

c) Based on H/Ru value.

d) Reduction treatment temperature (°C).

e) Reduction treatment temperature : 300 °C.

12) G. C. Bond, R. R. Rajaram, R. Burch, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4877(1986).

活性化エネルギーを比較した。Ru/SiO₂ を Nb₂O₅ で修飾することにより、HTR 処理後に水素吸着量の低下が認められている。Rh 触媒の場合¹⁾と同様、SMSI 効果を示さない Ru/SiO₂ に Nb₂O₅ を添加することで、SMSI 効果が現れることが示された。また Nb₂O₅ 添加量を増大させることにより水素吸着量は全体的

Fig. 4 Effects of catalyst reduction temperature on the NH_3 synthesis activity over Nb₂O₅-promoted and unpromoted 5% Ru/SiO₂ catalysts

Reaction temperature : 200 °C
 □ LTR (H_2 reduction at 200 °C),
 ■ HTR (H_2 reduction at 500 °C)

Fig. 5 Effects of catalyst reduction temperature on the specific activity (TOF) over Nb₂O₅-promoted and unpromoted 5% Ru/SiO₂ catalysts

Reaction temperature : 200 °C
 □ LTR (H_2 reduction at 200 °C)
 ■ HTR (H_2 reduction at 500 °C)

に低下することから、添加した段階において LTR 処理後も吸着サイトには Nb_2O_5 がある程度存在していることが考えられる。

Nb_2O_5 修飾 Ru/SiO_2 および無添加の Ru/SiO_2 触媒におけるアンモニア合成反応活性を比較し、図 4 に示す。 Nb_2O_5 修飾 Ru/SiO_2 ($\text{Nb}/\text{Ru}=1$) では、LTR 処理後で約 6 倍、HTR 処理でも 3 倍程度、 Ru/SiO_2 よりも活性が促進されている。この結果から、 Nb_2O_5 にはアンモニア合成に対する優れた添加効果があると考えられる。 Nb_2O_5 添加量を多くすると ($\text{Nb}/\text{Ru}=3$)、全体的に活性は低下している。また、還元処理温度依存性も顕著となり、HTR 処理後の活性は LTR 処理後の 1/10 程度となる。これは Nb_2O_5 量の増大により、活性な表面金属原子数が減少し、アンサンブル効果(幾何学的阻害効果)が顕著になるためと考えられる。しかし、前項で考察したように、幾何学的阻害効果のほかに電子的(リガンド)効果による活性促進効果も存在すると思われる。表 4 に示したように、 Ru/SiO_2 のアンモニア合成反応の活性化エネルギーは 21.0~23.0 kcal/mol と還元処理温度変化に対してほぼ一定値となっている。一方、 Nb_2O_5 修飾 Ru/SiO_2 のアンモニア合成反応の活性化エネルギーは、HTR 処理後において双方ともに約 10 kcal/mol 低下して 14.2~14.4 kcal/

mol となっており、前項で示した $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ の HTR 処理による挙動と傾向が一致している。すなわち、Ru 表面上の NbO_x のデコレーションにより活性化エネルギーが減少することがわかる。なお、表 3 に示したように、 $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ では LTR 後の活性化エネルギーは約 33 kcal/mol であり、 Ru/SiO_2 より高い値になっている。これは、LTR 後でも、 SiO_2 と Nb_2O_5 の担体の相違による電子的効果が存在すると考えられるが、詳細は不明である。図 5 に、水素吸着量 (H/Ru) を用いて算出したアンモニア合成反応比活性 (TOF) を比較した。HTR 処理後には Nb_2O_5 添加量の多少に関係なく TOF 値がさらに向上する。HTR 処理後では、 $\text{Nb}/\text{Ru}=1$ の触媒で、 Ru/SiO_2 と比較して 10 倍程度、 $\text{Nb}/\text{Ru}=3$ でも約 5 倍、TOF 値が高くなっていることがわかる。

以上のことから、 Nb_2O_5 修飾 Ru/SiO_2 における高温還元状態での活性低下は、主として金属表面を NbO_x が被覆することによる幾何学的効果によるものと考えられることができるが、活性低下の度合いが少なく、表面金属原子当たりの活性はむしろ上昇すること、高温還元後に活性化エネルギーが顕著に減少することを考慮すると、一方で NbO_x と金属との電子的効果が同時に作用しているものと解釈できる。

Effect of Strong Metal-Support Interaction (SMSI) on Ammonia Synthesis over Supported Ru Catalysts

Yoshiaki HIRAMOTO, Kimio KUNIMORI* and Toshio UCHIJIMA

Institute of Materials Science, University of Tsukuba; Tsukuba, Ibaraki 305 Japan

Ammonia synthesis reaction over Ru/SiO_2 , $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ru/TiO_2 , $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, and Nb_2O_5 -promoted Ru/SiO_2 catalysts has been studied under 20 atm. pressure in order to elucidate the effect of strong metal-support interaction (SMSI) on the activation of dinitrogen. High temperature reduction (HTR) of Ru catalysts supported on TiO_2 or Nb_2O_5 (SMSI oxide) at 500 °C caused a suppression in the activity by ca. one or two orders of magnitude, compared with low temperature reduction (LTR) at 200 °C (Fig. 1). Ammonia synthesis is, like hydrocarbon hydrogenolysis, a structure sensitive reaction in which large ensemble sites are required for a high activity. However, the extent of the suppression is not so drastic as the case of the hydrogenolysis reactions, for which the activity is depressed by ca. 6 orders of magnitude^{1~3)}. The turnover frequency (TOF) value of $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, based on hydrogen chemisorption (Fig. 2 and Table 3), was increased after HTR (i.e., in the SMSI state), as shown in Fig. 3. On the other hand, no change in the activities of Ru catalysts supported on Al_2O_3 and SiO_2 (non-SMSI oxides) was observed between LTR and HTR (Fig. 1). The addition of Nb_2O_5 onto the Ru/SiO_2 catalyst (atomic ratio of $\text{Nb}/\text{Ru}=1$) resulted in an enhancement of the activity even after LTR, and the Nb_2O_5 - Ru/SiO_2 ($\text{Nb}/\text{Ru}=3$) catalyst exhibited a more suppression in the activity after HTR (Fig. 4). The higher TOF values after HTR were also observed in the Nb_2O_5 - Ru/SiO_2 catalysts (Fig. 5). Moreover, the decrease in the activation energies was observed by HTR of the $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ and Nb_2O_5 -promoted Ru/SiO_2 catalysts (Tables 3 and 4). These results suggest that both geometric and electronic effects should be taken into account for the activation of dinitrogen: a suppression of the activity due to the decoration of Ru surface with NbO_x and a promotion of the activity by an electronic (or ligand) effect.