(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第7090253号
(P7090253)
(45)発行日　令和4年6月24日(2022.6.24)　(24)登録日　令和4年6月16日(2022.6.16)

(51)Int.Cl.		FI		
B01J 23/89	*(2006.01)*	B01J	23/89	M
B01J 23/83	*(2006.01)*	B01J	23/83	M
B01J 23/835	*(2006.01)*	B01J	23/835	M
B01J 23/10	*(2006.01)*	B01J	23/10	M
B01J 23/63	*(2006.01)*	B01J	23/63	M

請求項の数 28　(全 27 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2019-529774(P2019-529774)
(86)(22)出願日　平成30年7月12日(2018.7.12)
(86)国際出願番号　PCT/JP2018/026287
(87)国際公開番号　WO2019/013272
(87)国際公開日　平成31年1月17日(2019.1.17)
審査請求日　令和3年2月19日(2021.2.19)
(31)優先権主張番号　特願2017-135875(P2017-135875)
(32)優先日　平成29年7月12日(2017.7.12)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(出願人による申告)平成２５年度、国立研究機関法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業（ＡＣＣＥＬ）、「エレクトライドの物質科学と応用展開」産業技術力強化法第１７条の適用を受ける特許出願

(73)特許権者　503360115
国立研究開発法人科学技術振興機構
埼玉県川口市本町四丁目１番８号
(73)特許権者　304021417
国立大学法人東京工業大学
東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号
(74)代理人　110000084
特許業務法人アルガ特許事務所
(72)発明者　細野　秀雄
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号　国立大学法人東京工業大学内
(72)発明者　ゴーン　ユートン
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号　国立大学法人東京工業大学内

最終頁に続く

(54)［発明の名称］金属間化合物、水素吸放出材料、触媒及びアンモニアの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

一般式（１）で表される金属間化合物に、遷移金属Ｍを担持した遷移金属担持金属間化合物を含むアンモニア合成用触媒。

ＲＴＸ・・・・・（１）

（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、

Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、

Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示す。）

【請求項２】

式中のＸがＳｉ又はＧｅである請求項１記載のアンモニア合成用触媒。

【請求項３】

式中のＴがＳｃ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ又はＴｉである請求項１又は２記載のアンモニア合成用触媒。

【請求項４】

式中のＲがＬａ、Ｇｄ又はＣｅである請求項１～３のいずれか１項記載のアンモニア合成用触媒。

【請求項５】

一般式（２）で表される金属間化合物－水素複合体を含むアンモニア合成用触媒であって、前記金属間化合物が、水素を可逆的に吸着及び脱離することができ、かつ前記複合体から４００℃以下で、水素を脱離することができることを特徴とする、アンモニア合成用

触媒。

ＲＴＸ・ａＨ・・・・・（２）

（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、

Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、

Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示し、

ａは、０．５以上１．５以下の数を示す）

【請求項６】

式中のＸがＳｉ又はＧｅである請求項５記載のアンモニア合成用触媒。

【請求項７】

式中のＴがＳｃ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ又はＴｉである請求項５又は６記載のアンモニア合成用触媒。

【請求項８】

式中のＲがＬａ、Ｇｄ又はＣｅである請求項５～７のいずれか１項記載のアンモニア合成用触媒。

【請求項９】

一般式（２）で表される金属間化合物－水素複合体複合体に、遷移金属Ｍを担持した遷移金属担持複合体を含むアンモニア合成用触媒であって、前記金属間化合物が、水素を可逆的に吸着及び脱離することができ、かつ前記複合体から４００℃以下で、水素を脱離することができることを特徴とする、アンモニア合成用触媒。

ＲＴＸ・ａＨ・・・・・（２）

（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、

Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、

Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示し、

ａは、０．５以上１．５以下の数を示す）

【請求項１０】

式中のＸがＳｉ又はＧｅである請求項９記載のアンモニア合成用触媒。

【請求項１１】

式中のＴがＳｃ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ又はＴｉである請求項９又は１０記載のアンモニア合成用触媒。

【請求項１２】

式中のＲがＬａ、Ｇｄ又はＣｅである請求項９～１１のいずれか１項記載のアンモニア合成用触媒。

【請求項１３】

窒素と水素を触媒と接触させるアンモニアの製造方法であって、触媒が請求項１、５又は９記載のアンモニア合成用触媒であるアンモニアの製造方法。

【請求項１４】

一般式（１）及び（２）中のＸがＳｉ又はＧｅである請求項１３記載のアンモニアの製造方法。

【請求項１５】

式中のＴがＳｃ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ又はＴｉである請求項１３記載のアンモニアの製造方法。

【請求項１６】

式中のＲがＬａ、Ｇｄ又はＣｅである請求項１３記載のアンモニアの製造方法。

【請求項１７】

一般式（１）で表される金属間化合物を含有する水素化反応活性化剤。

ＲＴＸ・・・・・（１）

（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、

Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、

Ｘは、Ｓｉ又はＧｅを示す。）

【請求項１８】

一般式（１）で表される金属間化合物を含有する水素化反応活性化剤。
ＲＴＸ・・・・・（１）
（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、
Ｔは、Ｓｃ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ又はＴｉを示し、
Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示す。）
【請求項１９】
一般式（１）で表される金属間化合物を含有する水素化反応活性化剤。
ＲＴＸ・・・・・（１）
（式中、Ｒは、Ｌａ、Ｇｄ又はＣｅを示し、
Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、
Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示す。）
【請求項２０】
一般式（１）で表される金属間化合物の使用方法であって、前記金属間化合物と水素を接触させることにより、水素分子の結合を活性化すること、を特徴とする金属間化合物の使用方法。
ＲＴＸ・・・・・（１）
（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、
Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、
Ｘは、Ｓｉ又はＧｅを示す。）
【請求項２１】
一般式（１）で表される金属間化合物の使用方法であって、前記金属間化合物と水素を接触させることにより、水素分子の結合を活性化すること、を特徴とする金属間化合物の使用方法。
ＲＴＸ・・・・・（１）
（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、
Ｔは、Ｓｃ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ又はＴｉを示し、
Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示す。）
【請求項２２】
一般式（１）で表される金属間化合物の使用方法であって、前記金属間化合物と水素を接触させることにより、水素分子の結合を活性化すること、を特徴とする金属間化合物の使用方法。
ＲＴＸ・・・・・（１）
（式中、Ｒは、Ｌａ、Ｇｄ又はＣｅを示し、
Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、
Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示す。）
【請求項２３】
一般式（１）で表される金属間化合物に、遷移金属Ｍを担持した遷移金属担持金属間化合物。
ＲＴＸ・・・・・（１）
（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、
Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、
Ｘは、Ｓｉ又はＧｅを示す。）
【請求項２４】
一般式（１）で表される金属間化合物に、遷移金属Ｍを担持した遷移金属担持金属間化合物。
ＲＴＸ・・・・・（１）
（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、
Ｔは、Ｓｃ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ又はＴｉを示し、
Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示す。）
【請求項２５】

一般式（１）で表される金属間化合物に、遷移金属Ｍを担持した遷移金属担持金属間化合物。

ＲＴＸ・・・・・（１）

（式中、Ｒは、Ｌａ、Ｇｄ又はＣｅを示し、

Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、

Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示す。）

【請求項２６】

一般式（２）で表される金属間化合物－水素複合体であって、前記金属間化合物が、水素を可逆的に吸着及び脱離することができ、かつ前記複合体から４００℃以下で、水素を脱離することができることを特徴とする、複合体。

ＲＴＸ・ａＨ・・・・・（２）

（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、

Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、

Ｘは、Ｓｉ又はＧｅを示し、

ａは、０．５以上１．５以下の数を示す）

【請求項２７】

一般式（２）で表される金属間化合物－水素複合体であって、前記金属間化合物が、水素を可逆的に吸着及び脱離することができ、かつ前記複合体から４００℃以下で、水素を脱離することができることを特徴とする、複合体。

ＲＴＸ・ａＨ・・・・・（２）

（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、

Ｔは、Ｓｃ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ又はＴｉを示し、

Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示し、

ａは、０．５以上１．５以下の数を示す）

【請求項２８】

一般式（２）で表される金属間化合物－水素複合体であって、前記金属間化合物が、水素を可逆的に吸着及び脱離することができ、かつ前記複合体から４００℃以下で、水素を脱離することができることを特徴とする、複合体。

ＲＴＸ・ａＨ・・・・・（２）

（式中、Ｒは、Ｌａ、Ｇｄ又はＣｅを示し、

Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、

Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示し、

ａは、０．５以上１．５以下の数を示す）

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、金属間化合物、遷移金属担持金属間化合物、水素吸放出材料、触媒及び当該触媒を用いたアンモニアの製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

代表的なアンモニア合成法であるハーバー・ボッシュ法は、Fe_3O_4に数質量％のAl_2O_3とK_2Oを含んだ二重促進鉄（ｄｏｕｂｌｙ　ｐｒｏｍｏｔｅｄ　ｉｒｏｎ）を触媒として用い、この触媒に窒素と水素の混合気体を高温高圧条件下で接触させてアンモニアを製造する方法である。

【０００３】

一方、ハーバー・ボッシュ法の反応温度よりも低い温度でアンモニアを合成する方法が検討され、触媒活性成分としてルテニウム（Ｒｕ）を各種担体に担持させてアンモニア合成の触媒として用いる方法が提案されている（例えば特許文献１）。このＲｕ等の遷移金属を用いた触媒は、その活性が非常に高いため、ハーバー・ボッシュ法で用いられている反応条件よりも、より温和な条件でアンモニアを合成することができることが知られてい

る。例えばハーバー・ボッシュ法では４００℃以上の反応温度及び10ＭＰａ以上の反応圧力が必要であるのに対し、Ｒｕを用いた触媒では、約２００℃の反応温度で、かつ１．１ＭＰａ以下、さらには大気圧程度の反応圧力でも反応が進行することが知られている。

【０００４】

また別のアンモニア合成触媒として、金属間化合物も検討されている。高い触媒活性を有するＲｕ等の遷移金属と他の金属元素との金属間化合物が得られれば、安価な触媒にすることが期待できる。

アンモニア合成に活性を示す金属間化合物としては、$CaNi_5$、Mg_2Ni、Mg_2Cu等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属と、遷移金属との金属間化合物（特許文献２）や、$CeFe_2$、$CeCo_2$、$CeRu_2$等の水素吸蔵合金として知られている金属間化合物（非特許文献１、２）が挙げられる。具体的には、非特許文献１では、触媒を金属の単体に代えて溶融法で作製した$CeFe_2$、$CeRu_2$、$CeCo_2$等の金属間化合物の粉末を用いてアンモニア合成を行った調査結果が報告されている。

また、AB_5型金属間化合物と表わされる金属間化合物を還元した水素化物$AB_5H_{\sim 6}$を触媒として用いる方法も提案されている。具体的には前記AB_5型金属間化合物として、ＡがＬａを主成分とするミッシュメタル（ｍｉｓｃｈｍｅｔａｌ）、ＢがＮｉの金属間化合物であり、ＢＥＴ比表面積が０．０２m^2／ｇである金属間化合物を還元した水素化物を触媒として用いることで、室温でのアンモニア合成が可能であることが報告されている（非特許文献３）。

【０００５】

また、金属間化合物は、水素を吸蔵することで脆化し、破砕され、水素が抜けることによって微細な金属間化合物が得られることが知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開２００６－２３１２２９号公報

【特許文献２】米国特許第４３２５９３１号明細書

【非特許文献】

【０００７】

【非特許文献１】Ｔａｋｅｓｈｉｔａ，Ｔ．，Ｗａｌｌａｃｅ，Ｗ．Ｅ．，Ｃｒａｉｇ，Ｒ．Ｓ．，"Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ"４４，２３６－２４３（１９７６）

【非特許文献２】Ｗａｌｌａｃｅ，Ｗ．Ｅ．，"Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇｓ ｏｆ ａｎ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｓｙｍｐｏｓｉｕｍ Ｈｅｌｄ ｉｎ Ｇｅｌｉｏ"，Ｎｏｒｗａｙ，１４－１９ Ａｕｇｕｓｔ １９７７ ｐａｇｅｓ ５０１－５１４

【非特許文献３】Ｈａｉ－Ｙａｎ Ｚｈｕ，"Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｌｌｏｙｓ ａｎｄ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ"２４０（１９９６）Ｌ１－Ｌ３

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

しかしながら、金属間化合物は、アンモニア合成反応の触媒として用いた際、その反応が起こる程度の温度（例えば約４００℃）において、希土類元素の窒化物と遷移金属の単体に分解することが多く、触媒としての安定性、耐久性が乏しい。例えば非特許文献１において触媒として使用した金属間化合物は、アンモニア合成反応後にＸ線回折測定をした結果、分解していることが示されている。そしてこの実験結果から触媒活性を示すのはＦｅ、Ｃｏ、Ｒｕ等の遷移金属の単体であると考えられることが報告されている。また、非特許文献２では、$CeCo_3$、$CeRu_2$、$CeFe_2$等については、アンモニア合成反応に際して希土類金属窒化物と遷移金属の単体に変化し、実際に触媒としての機能を果たしているのは希土類金属窒化物に担持されたＣｏ、Ｒｕ、Ｆｅ等の遷移金属の単体であろうと述べられている。また、金属間化合物の触媒活性は、未だ十分高いとは言えない。

従って、本発明の課題は、安定性と活性の高い金属間化合物及びそれを用いた触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

そこで本発明者は、種々の金属間化合物を合成し、その特性を検討してきたところ、下記一般式（１）で表される三元金属間化合物が、従来の触媒に比べてより低温、低圧条件下でアンモニア合成活性を示し、また当該金属間化合物に遷移金属を担持すれば大幅にアンモニア合成活性が向上することを見出した。さらに、この金属間化合物は、従来の触媒に比べてより低温、具体的には通常４００℃以下の温度で水素を吸放出する特性を示し、水素を吸収した金属間化合物を用いれば他の化合物の水素化反応をすることができることを見出した。

【００１０】

すなわち、本発明は、次の〔１〕～〔１６〕を提供するものである。

【００１１】

〔１〕一般式（１）で表される金属間化合物を含有する水素化反応活性化剤。

ＲＴＸ・・・・・（１）

（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、
Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、
Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示す。）

【００１２】

〔２〕一般式（１）で表される金属間化合物の使用方法であって、前記金属間化合物と水素を接触させることにより、水素分子の結合を活性化することを特徴とする金属間化合物の使用方法。

ＲＴＸ・・・・・（１）

（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、
Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、
Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示す。）

【００１３】

〔３〕一般式（１）で表される金属間化合物を含む触媒。

ＲＴＸ・・・・・（１）

（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、
Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、
Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示す。）

〔４〕アンモニア合成用触媒である〔３〕記載の触媒。

【００１４】

〔５〕一般式（１）で表される金属間化合物に、遷移金属Ｍを担持した遷移金属担持金属間化合物。

ＲＴＸ・・・・・（１）

（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、
Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、
Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示す）

〔６〕〔５〕記載の遷移金属担持金属間化合物を含有する水素化反応活性化剤。

〔７〕〔５〕記載の遷移金属担持金属間化合物の使用方法であって、前記金属間化合物と水素を接触させることにより、水素分子の結合を活性化することを特徴とする金属間化合物の使用方法。

〔８〕〔５〕記載の遷移金属担持金属間化合物を含む触媒。

〔９〕アンモニア合成用触媒である〔８〕記載の触媒。

〔１０〕一般式（２）で表される金属間化合物－水素複合体であって、前記金属間化合物が、水素を可逆的に吸着及び脱離することができ、かつ前記複合体から４００℃以下で、水素を脱離することができることを特徴とする、複合体。

ＲＴＸ・ａＨ・・・・・（２）
（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、
Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、
Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示し、
ａは、０．５以上１．５以下の数を示す）
〔１１〕〔１０〕記載の複合体を含む触媒。
〔１２〕アンモニア合成用触媒である〔１１〕記載の触媒。
〔１３〕〔１０〕記載の複合体に、遷移金属Ｍを担持した遷移金属担持複合体。
〔１４〕〔１３〕記載の遷移金属担持複合体を含む触媒。
〔１５〕アンモニア合成用触媒である〔１４〕記載の触媒。
〔１６〕窒素と水素を触媒と接触させるアンモニアの製造方法であって、触媒が〔４〕、〔９〕、〔１２〕又は〔１５〕記載の触媒であるアンモニアの製造方法。
【発明の効果】
【００１５】
本発明で用いる金属間化合物及び遷移金属担持金属間化合物は、ハーバー・ボッシュ法の反応条件よりも低温かつ低圧力条件下で、優れた水素吸放出特性とアンモニア合成活性を有し、かつ安定性に優れている。従って、アンモニア合成用触媒及び種々の水素化反応用触媒として有用である。
【図面の簡単な説明】
【００１６】
【図１】水素化したＬａＣｏＳｉの昇温による水素の脱離分析結果を示す。
【図２】実施例２及び実施例１５における金属間化合物表面上の各原子の比率を示す。
【図３】実施例１８及び実施例１９における水素化反応時の転化率の推移を示す。
【図４】本発明で用いられる金属間化合物ＲＴＸの構造の一例を示す。（ａ）はＬａＣｏＳｉの構造を示し、（ｂ）はＬａＲｕＳｉの構造を示す。
【発明を実施するための形態】
【００１７】
＜三元金属間化合物＞
本発明に用いられる金属間化合物は、下記一般式（１）で表される金属間化合物である。
【００１８】
ＲＴＸ・・・・・（１）
（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、
Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、
Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示す）
【００１９】
Ｒは、ランタノイド元素を示し、具体的には、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕが挙げられる。
前記ランタノイド元素は価電子（原子番号）が増加しても４ｆ軌道に電子が収められるため、自由電子や仕事関数などの物理的性質はほぼ変化しない特徴がある。すなわち、結晶構造が変化しない限りにおいて、前記ＲＴＸの性質は通常、ランタノイド元素Ｒの種類に依存しない。中でも、Ｌａ、Ｇｄ、Ｃｅはランタノイド元素の中でもクラーク数が高く、比較的安価であるため好ましく、後述する触媒、特にアンモニア合成活性が高い点で、Ｌａ、Ｃｅがさらに好ましく、Ｌａが特に好ましい。
【００２０】
Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示すが、具体的にはＳｃ、Ｙ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｔｉ、Ｃｕが挙げられ、さらにＳｃ、Ｙ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｔｉがより好ましく、Ｓｃ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｔｉがさらに好ましい。後述する触媒、特にアンモニア合成活性が高い点でＳｃ、Ｃｏ、Ｒｕ、Ｆｅがより好ましく、Ｓｃ、Ｃｏが特に好ましい。

【００２１】
Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示す。このうち、アンモニア合成活性が高い点から、Ｓｉ、Ｇｅがより好ましく、Ｓｉがさらに好ましい。
【００２２】
本発明に用いられる金属間化合物ＲＴＸは、前記のＲ、Ｔ及びＸを構成元素とする金属間化合物をいう。前記ＲＴＸに含まれるＲ、Ｔ、及びＸの各原子の比率は、本発明の効果が得られる限りにおいて特に限定はされないが、通常はその構成元素の組合せにより、本発明の効果を有するに適した原子比を有する。
前記ＲＴＸをＲｒＴｔＸｎとして表した場合、Ｒの原子数ｒに対するＴの原子数ｔの比ｔ／ｒは、特に限定はされないが、通常０．２以上、好ましくは０．３以上、より好ましくは０．５以上であり、通常３以下、好ましくは２以下、より好ましくは１．５以下であり、最も好ましくは後述するアンモニアの合成活性が高い点で１である。
同様にＲの原子数に対するＸの原子数の比ｎ／ｒは、特に限定はされないが、通常０．２以上、好ましくは０．３以上、より好ましくは０．５以上であり、通常３以下、好ましくは２以下、より好ましくは１．５以下であり、最も好ましくは、後述するアンモニアの合成活性が高い点で１である。
【００２３】
式（１）で表される金属間化合物の具体例としては、ＬａＣｏＳｉ、ＬａＲｕＳｉ、ＬａＦｅＳｉ、ＬａＭｎＳｉ、ＬａＴｉＳｉ、ＬａＣｕＳｉ、ＬａＣｏＧｅ、ＬａＲｕＳｉ、ＣｅＣｏＳｉ、ＧｄＣｏＳｉ、ＣｅＦｅＳｉ、ＧｄＦｅＳｉ、ＬａＳｃＳｉ、ＣｅＳｃＳｉ、ＧｄＳｃＳｉ、ＧｄＴｉＳｉ、ＧｄＴｉＧｅ、ＬａＳｃＧｅ、ＣｅＳｃＧｅ、ＧｄＳｃＧｅ、ＬａＣｕＳｉ等が挙げられる。このうち、ＬａＣｏＳｉ、ＬａＲｕＳｉ、ＬａＦｅＳｉ、ＬａＳｃＳｉ、ＣｅＳｃＳｉ、ＧｄＳｃＳｉ、ＧｄＴｉＳｉ等が活性が高い点で好ましい。ＲＴＸを単独で使用する場合は、ＬａＣｏＳｉ、ＬａＲｕＳｉ、ＬａＦｅＳｉが活性が高いためより好ましく、そして後述する担持金属Ｍと共に使用する場合は、ＬａＳｃＳｉ、ＣｅＳｃＳｉ、ＧｄＳｃＳｉ、ＧｄＴｉＳｉ、ＬａＣｏＳｉ、ＬａＲｕＳｉ、ＬａＦｅＳｉ等がアンモニア合成活性が高い点からより好ましい。
【００２４】
前記ＲＴＸの結晶構造は、特に限定されるものではなく、立方晶型、正方晶型、六方晶型、斜方晶型、単斜晶型等の構造を有するが、単相の結晶が得られやすく、後述する触媒活性が高い点で、正方晶型、六方晶型が好ましく、後述するアンモニア合成活性が高い点では正方晶型がより好ましく、後述する水素化反応の触媒活性が高い点では六方晶型がより好ましい。
【００２５】
この式（１）の金属間化合物（ＲＴＸ）は、ｅｘａｆｓ解析により、ランタノイド（Ｒ）から遷移金属（Ｔ）に電子が供与され、遷移金属（Ｔ）はマイナスに帯電していることが判明した。このため、式（１）の金属間化合物は、より低い仕事関数を実現している。
【００２６】
本発明で用いられる金属間化合物（ＲＴＸ）の仕事関数は、特に限定されるものではないが、通常、後述する遷移金属に比べて低く、好ましくは２．０ｅＶ以上４．０ｅＶ以下である。
なお仕事関数とは、物質表面において、表面から１個の電子を取り出すのに必要な最小エネルギーを表し、通常は真空準位とフェルミ準位とのエネルギー差を表す。遷移金属の仕事関数は、特に限定はされないが、特に後述する触媒として用いられる場合の好ましい遷移金属の仕事関数は、通常４．５ｅＶ以上５．５ｅＶ以下である。前記ＲＴＸの仕事関数は、後述する遷移金属と比較して十分に小さく、ＲＴＸから遷移金属に対する高い電子供給能力を有する。
【００２７】
本発明において用いられる前記ＲＴＸは、顕著な化学的安定性を示す。具体的には、前記ＲＴＸは大気中のみならず水中でも安定であり、水に曝露した後もその化学的性質は変

化しない。

【００２８】

式（１）の金属間化合物は、単独でアンモニア合成活性を有するだけでなく、水素吸放出特性を有する。

すなわち本発明で用いられる金属間化合物ＲＴＸは、その構造中に含有する電子を供給する反応剤又は反応促進剤として使用することができる。具体的には、例えば単独で、又は遷移金属を担持する等の方法で、遷移金属と共に使用することで、遷移金属に電子を供給する反応促進剤として使用することができ、より具体的には電子を供給する触媒用の材料として使用することができる。そして本発明で用いられる金属間化合物ＲＴＸは、水素と反応することで水素をヒドリド（H^-）として結晶構造内部に吸蔵し、またそのヒドリドを可逆的に放出することができる。すなわち前記ＲＴＸが電子を供給し、その結果生じた水素と反応し、吸蔵し、さらにはそれを可逆的に放出する水素化反応活性化剤として使用することもできる。具体的には、前記ＲＴＸは、水素と接触することにより、水素分子の結合（Ｈ－Ｈ）が活性化し、ヒドリドを生成する。このような水素化反応活性化剤として用いることにより、後述する触媒や、ヒドリドを用いる反応剤として利用することができる。このような使用方法により、水素だけでなく、窒素分子の結合も活性化することができる。また、本発明の金属間化合物は、有機化合物の水素化、脱水素、水素移動、水素化分解等の各種水素化反応の触媒として有用である。

【００２９】

式（１）の金属間化合物の合成方法は特に限定されず、通常用いられる既知の方法で製造することができるが、具体的には固相反応法、アーク溶解法又はアーク蒸発法等で合成される。

固相反応法は、Ｒで示されるランタノイド元素と、Ｔで示される遷移金属と、Ｓｉ又はＧｅとを化学量論比で混合し焼成する。Ｒ、Ｔ及びＸは、粒状、塊状等、それぞれの原料として通常用いることができるものを適宜使用することができる。焼成温度は特に限定されないが、通常、１０００℃以上であり、好ましくは１１００℃以上であり、通常、１２００℃以下である。

アーク溶解法は、ＲとＴとＸとの混合物を真空雰囲気下で共に融解させることでＲＴＸを得る。アーク溶解法の条件は、特に限定はされず、前記ＲとＴとが溶融し、ＲＴＸを形成する範囲において、通常用いられる条件を適宜選択して行なうことができる。

前記の方法でＲＴＸを得た後、さらに高温に加熱し、具体的にはアニーリング処理をすることにより、所望の結晶型等に調整してもよい。アニーリング処理の条件は特に限定されないが、適宜既知の条件を使用することができ、所望の結晶型等に調整することができる条件を使用することができる。

アーク蒸発法（ａｒｃ　ｅｖａｐｏｒａｔｉｏｎ）においては、ＲとＴとＸとを含む基材を、アーク放電加熱により蒸発させ、その蒸気を回収することによりＲＴＸを得る。アーク蒸発法の条件は特に限定はされず、所望のＲＴＸが形成させる範囲において、通常用いられる条件を適宜選択して行うことができる。

前記の方法では、その構成元素の蒸気圧の違いに応じ、基材の組成を所望の元素比率に適合するように適宜調整することができる。具体的には、その構成元素中に蒸気圧の高い元素が含まれる場合は、通常、その蒸気圧の高い元素の比率が、所望のＲＴＸ中の元素比率より低い金属間化合物を基材として用いることにより調整することができる。

アーク蒸発法は各種反応性ガス雰囲気下で行うことができ、そのガス組成は特に限定はされないが、通常、水素とアルゴンガスの共存下で行うことが好ましい。

またその際の加熱温度は限定されるものではなく、通常得られたＲＴＸは空気中又は水中にて安定であるため、容易に粉砕し様々な形状に加工して使用することが可能である。ＲＴＸの粉砕及び粉末加工は既知の方法で適宜行なうことができ、例えばメノウ乳鉢やボールミル等を用いて行う。

また前記アーク蒸発法では、通常、非常に小さな粒子径のＲＴＸを得ることができ、具体的には数ｎｍ程度の粒子径のものを得ることができる。

【００３０】
ＲＴＸで示される金属間化合物は、塊状や粉末でも、多孔体、固体焼結体、薄膜等の成型体でもよく、成型体の形状は特に限定はされない。
粉末の場合、その粒子径は特に限定されないが、通常１０ｎｍ以上１０μｍ以下であり、粒子径は小さいほど、触媒として用いた際、反応面で有利であるため好ましい。
本発明で用いられる金属間化合物のＢＥＴ比表面積は、特に限定はされないが、通常、０．５m^2／ｇ以上７０m^2／ｇ以下が好ましい。
【００３１】
本発明で用いられる金属間化合物は、その表面を各種の表面処理を施して使用することができる。具体的には、酸やキレート化剤を用いて、前記金属間化合物に表面処理を行なって使用してもよい。
本発明で用いられる金属間化合物ＲＴＸの結晶は、図４に示すとおり、通常、その構成元素であるＲ、Ｔ、Ｘの各元素の層（以下、それぞれＲ層、Ｔ層、Ｘ層という）が積層したような構造を有している。そしてその結晶構造は、Ｒ層が表面上に表れている状態が最も安定である。そのため前記金属間化合物は、アーク融解等の製造方法により得られた時点や、その後所望の形状に加工した時点では、通常、その表面の大部分がＲ層で覆われている。
前記金属間化合物は、表面処理をすることにより、表面のＲ層が除去され、表面に表れているＴの割合が増えることにより、ランタノイド（Ｒ）から電子の供与を受け、マイナスに帯電した遷移金属（Ｔ）の数（活性点の数）が増加する点で好ましい。さらにこれを触媒に用いた場合、触媒の性能が向上する点で好ましい。
【００３２】
表面処理剤としては、前記の効果が得られれば特に限定はされないが、通常、酸やキレート化剤が挙げられる。酸としては、限定されないが、例えば塩酸、硫酸、リン酸、フッ酸、ＨＦ－ＢＦ３、ホウ酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ペンタン酸等のモノカルボン酸；シュウ酸、コハク酸などのジカルボン酸；クロロ酢酸、フロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸等の有機酸が挙げられ、好ましくは取り扱いが容易な点で、塩酸やギ酸である。
【００３３】
酸の濃度は特に限定されないが、表面のみを処理する点では、通常は希薄な酸を用いることが好ましい。
【００３４】
キレート化剤としては特に限定はされないが、例えばエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（ＥＤＴＡ）、クエン酸、グルコン酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ヒドロキシルエチレンジアミン三酢酸、トリエチレントリアミン六酢酸、１，３－プロパンジアミン四酢酸、１，３－ジアミノ２－ヒドロキシプロパン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ジカルボキシメチルグルタミン酸、エチレンジアミンジコハク酸、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸、ニトリロトリス、ホスホノブタントリカルボン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸等を用いることができ、好ましくはＥＤＴＡである。
【００３５】
＜遷移金属担持金属間化合物＞
本発明の遷移金属担持金属間化合物は、前記一般式（１）の金属間化合物に、遷移金属Ｍを担持したものである。
【００３６】
＜遷移金属Ｍ＞
前記金属間化合物（１）に担持される金属は、遷移金属Ｍである。遷移金属Ｍとしては、周期表第４族から第１１族の金属であればよいが、第８族、第９族又は第１０族の金属がより好ましい。具体的な例としては、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔが挙げられ、さらにＦｅ、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｎｉ、Ｐｄがより好ましく、Ｆｅ

、Ｒｕ、Ｃｏ、Ｒｈが、さらに好ましい。特に後述するアンモニア合成用触媒に好適な点ではＦｅ、Ｒｕ、Ｃｏがさらに好ましく、そのうち最も活性が高い点でＲｕが最も好ましい。これらの遷移金属は、１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００３７】

＜遷移金属の担持＞

遷移金属の金属間化合物（１）への担持は、特に限定されるものではなく、既知の方法により行なうことができ、遷移金属、又は遷移金属の前駆体となる化合物（以下、遷移金属化合物）を担持させて製造する。通常は、担持する遷移金属の化合物であって、還元や熱分解等により遷移金属に変換することができる遷移金属化合物を、前記金属間化合物（１）に担持させた後、遷移金属に変換する方法が用いられる。例えば遷移金属の化合物と金属間化合物（１）とを混合し、熱分解することにより行うことができる。

前記遷移金属化合物は特に限定されないが、熱分解し易い遷移金属の無機化合物又は有機遷移金属錯体等を用いることができる。具体的には遷移金属の錯体、遷移金属の酸化物、硝酸塩、塩酸塩等の遷移金属塩等を用いることができる。

【００３８】

遷移金属化合物のうち、例えばＲｕ化合物としては、トリルテニウムドデカカルボニル［$Ru_3(CO)_{12}$］、ジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（ＩＩ）［$RuCl_2(PPh_3)_4$］、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（ＩＩ）［$RuCl_2(PPh_3)_3$］、トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム（ＩＩＩ）［$Ru(acac)_3$］、ルテノセン［$Ru(C_5H_5)$］、ニトロシル硝酸ルテニウム［$Ru(NO)(NO_3)_3$］、ルテニウム酸カリウム、酸化ルテニウム、硝酸ルテニウム、塩化ルテニウム等が挙げられる。

【００３９】

Ｆｅ化合物としては、ペンタカルボニル鉄［$Fe(CO)_5$］、ドデカカルボニル三鉄［$Fe_3(CO)_{12}$］、ノナカルボニル鉄［$Fe_2(CO)_9$］、テトラカルボニル鉄ヨウ化物［$Fe(CO)_4I$］、トリス（アセチルアセトナト）鉄（ＩＩＩ）［$Fe(acac)_3$］、フェロセン$_2$［$Fe(C_5H_5)_2$］、酸化鉄、硝酸鉄、塩化鉄（$FeCl_3$）等が挙げられる。

【００４０】

Ｃｏ化合物としては、コバルトオクタカルボニル［$Co_2(CO)_8$］、トリス（アセチルアセトナト）コバルト（ＩＩＩ）［$Co(acac)_3$］、コバルト（ＩＩ）アセチルアセトナト［$Co(acac)_2$］、コバルトセン［$Co(C_5H_5)_2$］、酸化コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト等が挙げられる。

これらの遷移金属化合物のうち、［$Ru_3(CO)_{12}$］、［$Fe(CO)_5$］、［$Fe_3(CO)_{12}$］、［$Fe_2(CO)_9$］、［$Co_2(CO)_8$］等の遷移金属のカルボニル錯体は、担持した後、加熱することにより、遷移金属が担持されることから、本発明の遷移金属担持金属間化合物を製造する上で、後述する還元処理を省略できる点で好ましい。

【００４１】

前記遷移金属化合物の使用量は、特に限定はされず、所望の担持量を実現するための量を適宜使用することができるが、通常は、用いる前記金属間化合物の質量に対して、通常、０．０１質量％以上、好ましくは０．０５質量％以上、より好ましくは０．１質量％以上であり、通常３０質量％以下、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１５質量％以下である。

【００４２】

遷移金属の担持は、より具体的には、含浸法、物理的混合法、スパッタリング法又はＣＶＤ法（化学蒸着法）等の方法を用いて製造することができる。

含浸法としては、次の工程を採用できる。例えば、前記金属間化合物を、前記遷移金属化合物の溶液、に加えて撹拌する。このときの溶媒は特に限定はされず、水や各種有機溶媒を用いることができる。また前記遷移金属化合物は、溶媒に溶解させても、分散させてもよい。

次に窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス気流中、又は真空下で加熱し、乾固する。このときの加熱温度は特に限定はされないが、通常５０℃以上、３００℃以下である。加熱時間は特に限定はされないが、通常３０分以上、２０時間以下である。

【００４３】

ここで熱分解により遷移金属に変換される遷移金属化合物であれば、この段階で通常、遷移金属が担持され、本発明の遷移金属担持金属間化合物（以下、「本発明金属担持体」ともいう）となる。

熱分解により遷移金属に変換される遷移金属化合物以外のものを用いた場合は、乾固した遷移金属化合物を、通常還元することにより、本発明の金属担持体となる。

前記遷移金属化合物を還元する方法（以下、還元処理という）は、本発明の目的を阻害しない限りにおいて特に限定されないが、例えば、還元性ガスを含む雰囲気下で行なう方法や、前記遷移金属化合物を含む溶液に、$NaBH_4$、NH_2NH_2又は、ホルマリン等の還元剤を加えて前記金属間化合物の表面に遷移金属を析出させる方法が挙げられるが、好ましくは還元性ガスを含む雰囲気下で行なう。前記還元性ガスとしては水素、アンモニア、メタノール（蒸気）、エタノール（蒸気）、メタン、エタン等が挙げられる。

また前記還元処理の際に、本発明の目的、特にアンモニア合成反応を阻害しない、還元性ガス以外の成分が反応系を共存していてもよい。具体的には、還元処理の際に、水素等の還元性ガスの他に反応を阻害しないアルゴンや窒素といったガスを共存させてもよく、窒素を共存させることが好ましい。

前記還元処理を、水素を含むガス中で行なう場合、水素と共に窒素を共存させることで、後述するアンモニアの製造と並行して行なうことができる。すなわち、本発明の金属担持体を後述するアンモニア合成用触媒として用いる場合は、前記遷移金属化合物を、前記金属間化合物に担持させたものを、アンモニア合成反応の反応条件中に置くことにより、前記遷移金属化合物を還元し、遷移金属に変換してもよい。

【００４４】

前記還元処理の際の温度は、特に限定はされないが、通常２００℃以上であり、好ましくは３００℃以上、通常１０００℃以下であり、好ましくは６００℃以下で行なう。前記の還元処理温度範囲内で行なうことで、前記遷移金属の成長が十分に、また好ましい範囲で起こるためである。

前記還元処理の際の圧力は、特に限定はされないが、通常、０．０１ＭＰａ以上１０ＭＰａ以下である。還元処理時の圧力は、後述するアンモニア合成条件と同じ条件にすると、煩雑な操作は不要になり製造効率の面で有利である。

前記還元処理の時間は、特に限定されないが、常圧で実施する場合は、通常１時間以上であり、２時間以上が好ましい。

また反応圧力の高い条件、例えば１ＭＰａ以上で行う場合は、１時間以上が好ましい。

【００４５】

物理的混合法は、前記金属間化合物と、前記遷移金属化合物とを固相混合した後に窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス気流中、又は真空下で加熱する方法である。加熱温度、加熱時間は、上記含浸法と同様である。前記還元処理をすることによって本発明の金属担持体とする。

スパッタリング法では、例えばAr^+等のイオンに電圧をかけることで加速させ、遷移金属の表面に衝突させ、表面の金属を蒸発させることで前記金属間化合物の表面に直接形成してもよい。

【００４６】

ＣＶＤ法は、遷移金属の錯体を真空中にて加熱することで蒸発させ、前記金属間化合物に付着させ、引き続き還元雰囲気中又は真空中で加熱して当該遷移金属化合物を還元することで当該遷移金属担持金属間化合物を得る。還元の方法は、前記の還元処理の方法と同様である。

加熱温度は１００～４００℃が好ましい。

【００４７】

遷移金属Ｍの金属間化合物（１）に対する比は、後述する担持金属触媒として用いた際の触媒活性及びコストの点から、０．１質量％以上３０質量％以下が好ましい。当該比は、０．０２質量％以上がより好ましく、０．０５質量％以上がさらに好ましく、また２０質量％以下がより好ましく、１０質量％以下がさらに好ましい。

【００４８】

本発明の遷移金属担持金属間化合物のＢＥＴ比表面積は、１～３m^2／ｇ程度が好ましい。なお、遷移金属担持金属間化合物のＢＥＴ比表面積は通常、前記金属間化合物のＢＥＴ比表面積と同様の値となる。

また、前記金属間化合物上に担持されるＲｕ等の遷移金属の分散度は、特に限定はされないが、通常２．０％以上４０％以下である。遷移金属の分散度（％）は基材表面の触媒活性金属の均一性を示す物理量であり、大きい程好ましい。なお、分散度を求める際には１つのＲｕ原子に１つのＣＯ分子が吸着されると仮定した。

【００４９】

遷移金属担持金属間化合物は、通常の成型技術を用い成型体として使用することができる。具体的には、粒状、球状、タブレット状、リング状、マカロニ状、四葉状、サイコロ状、ハニカム状等の形状が挙げられる。支持体に遷移金属担持金属間化合物をコーティングしてから使用することもできる。

【００５０】

本発明の遷移金属担持金属間化合物は、担持された遷移金属に対する強力な電子供給能力を有する化合物、エレクトライドであり、かつ大気中及び水中で安定であるため、種々の担持金属触媒として有用である。

【００５１】

本発明の担持金属触媒は、本発明の遷移金属担持金属間化合物をそのまま反応に用いても、必要に応じた成型等を行なってもよく、また本発明の効果を損なわない限りにおいて、前記金属間化合物及び前記遷移金属以外の成分を含んでいてもよいが、通常は、本発明の金属担持物をそのまま用いることが好ましい。

【００５２】

前記金属間化合物及び前記遷移金属以外の成分としては、SiO_2、Al_2O_3、ZrO_2、ＭｇＯ、活性炭、グラファイト、ＳｉＣなどを前記金属間化合物の担体としてさらに含んでいてもよい。

本発明の担持金属触媒の形状は、特に限定はされず、前記遷移金属担持金属間化合物同様である。前記担持金属触媒の粒子径は特に限定はされないが、通常、１０ｎｍ以上５０μｍ以下である。

本発明の担持金属触媒における遷移金属の粒子径は、特に限定はされないが、通常、１ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。好ましくは、窒素解離の活性点であるステップサイト数が多くなる１０ｎｍ以下、より好ましくは５ｎｍ以下である。

【００５３】

本発明の担持金属触媒は、有機化合物の水素化、水素移動、水素化分解等の各種水素化反応の触媒として有用であり、特にアンモニア製造用触媒として有用である。本発明の担持金属触媒は、エレクトライドとしての性質を有する前記金属間化合物をその構成中に含むため、強力な電子供給能力（低い仕事関数）を有するためである。特にアンモニア合成触媒として用いた際には強固な窒素分子（Ｎ≡Ｎ）の解離を促すため、アンモニア製造用触媒として好ましい。

【００５４】

＜金属間化合物－水素複合体＞

本発明の金属間化合物－水素複合体は、前記一般式（１）で表される金属間化合物に水素を吸着した複合体であり、下記一般式（２）で表される。

【００５５】

ＲＴＸ・ａＨ・・・・・（２）

（式中、Ｒは、ランタノイド元素を示し、

Ｔは、周期表第４周期又は第５周期に属する遷移金属を示し、
Ｘは、Ｓｉ、Ａｌ又はＧｅを示し、
ａは、０．５以上１．５以下の数を示す）

【００５６】
前記金属間化合物（１）は、水素を可逆的に吸着及び脱離することができる。そして前記金属間化合物（１）が吸着し、前記複合体（２）を形成した際、前記複合体（２）中の水素は、複合体（２）から従来の触媒に比べてより低い温度、具体的には通常４００℃以下で、脱離することができる。

ここで水素を可逆的に吸着及び脱離するとは、前記金属間化合物（１）に水素を吸着することができ、その結果形成された金属間化合物との複合体から、吸着した水素を一定条件下で自由に脱離させることが、繰り返し可能であることをいう。

また複合体（２）から水素を脱離させる温度（以下、脱離温度）は、複合体（２）を加熱していった際に、水素の脱離が確認され始めた温度をいう。具体的には後述する水素吸蔵量測定方法に従って温度を昇温加熱していった際に、水素の脱離が観察され始めた温度をいう。

【００５７】
この複合体（２）は、前記金属間化合物（１）に水素を接触させることにより製造される。製造方法は特に限定はされず、金属間化合物（１）に水素を吸蔵させる既知の方法で行なうことができるが、例えば、金属間化合物（１）を水素ガス雰囲気下で加熱する方法や、同じく水素ガス雰囲気下で加圧する方法が挙げられる。

複合体（２）製造時の温度は特に限定されないが、通常常温以上、好ましくは１００℃以上、より好ましくは２００℃以上であり、通常５００℃以下である。同様に製造時の圧力は特に限定されないが、通常１．０ＭＰａ以上ある。加熱する時間は特に限定はされないが、通常２時間以上、好ましくは８時間以上であり、通常１２時間以下である。

【００５８】
この複合体（２）は、水素を吸着していることから、有機化合物の水素化、水素移動、水素分解等の各種水素化反応の触媒として、特にアンモニア製造用触媒として有用である。また、水素を吸着後脱離する性質を示すことから、有機化合物の脱水素反応にも使用できる。

【００５９】
＜遷移金属担持金属間化合物－水素複合体＞
本発明の遷移金属担持金属間化合物－水素複合体は、前記一般式（１）で表される金属間化合物に遷移金属Ｍを担持した化合物に水素を吸着した複合体であり、遷移金属担持前記一般式（２）の化合物に水素を吸着した複合体である。

【００６０】
この複合体は、前記の遷移金属担持金属間化合物に水素を接触させることにより製造される。具体的には、前記の金属間化合物－水素複合体の製造方法と同様の方法を用いることができ、製造方法は特に限定はされず、前記の通り、金属間化合物（１）に水素を吸蔵させる既知の方法と同様の方法で行なうことができる。

【００６１】
この複合体も、水素を吸着していることから、有機化合物の水素化、水素移動、水素分解等の各種水素化反応の触媒として、特にアンモニア製造用触媒として有用である。

【００６２】
＜アンモニアの製造＞
本発明のアンモニアの製造方法（以下、本発明の製造方法ということがある）は、本発明の金属間化合物、担持金属触媒又は前記複合体を触媒として用い、水素と窒素とを前記触媒上で反応させてアンモニアを製造する方法である。

具体的な製造方法としては、水素と窒素とを前記触媒上で接触させてアンモニアを合成する方法であれば、特に限定されず、適宜既知の製造方法に準じて製造をすることができる。

【００６３】
本発明のアンモニアの製造方法では、通常、水素と窒素とを前記触媒上で接触させる際に、触媒を加熱して、アンモニアを製造する。
本発明の製造方法における反応温度は特に限定はされないが、通常２００℃以上、好ましくは２５０℃以上であり、より好ましくは３００℃以上であり、通常６００℃以下であり、好ましくは５００℃以下であり、より好ましくは４５０℃以下である。アンモニア合成は発熱反応であることから、低温領域のほうが化学平衡論的にアンモニア生成に有利であるが、十分なアンモニア生成速度を得るためには上記の温度範囲で反応を行うことが好ましい。
本発明の製造方法において、前記触媒に接触させる窒素と水素のモル比率は、特に限定はされないが、通常、窒素に対する水素の比率（H_2／N_2（体積／体積））で、通常０．４以上、好ましくは０．５以上、より好ましくは１以上、通常１０以下、好ましくは５以下で行う。
【００６４】
本発明の製造方法における反応圧力は、特に限定はされないが、窒素と水素含む混合ガスの圧力で、通常０．０１ＭＰａ以上、好ましくは０．１ＭＰａ以上、通常２０ＭＰａ以下、好ましくは１５ＭＰａ以下、より好ましくは１０ＭＰａ以下である。また実用的な利用を考慮すると、大気圧以上の加圧条件で反応を行うことが好ましい。
【００６５】
本発明の製造方法において、窒素と水素とを前記触媒に接触させる前に、前記触媒に付着する水分や酸化物を、水素ガス等を用いて除去することが好ましい。除去の方法としては還元処理が挙げられる。
【００６６】
本発明の製造方法においては、より良好なアンモニア収率を得るためには、本発明の製造方法に用いる窒素及び水素中の水分含有量が少ないことが好ましく、特に限定はされないが、通常、窒素と水素の混合ガス中の総水分含有量が１００ｐｐｍ以下、好ましくは、５０ｐｐｍ以下であることが好ましい。
【００６７】
本発明の製造方法において、反応容器の形式は特に限定されず、アンモニア合成反応に通常用いることができる反応容器を用いることができる。具体的な反応形式としては、例えばバッチ式反応形式、閉鎖循環系反応形式、流通系反応形式等を用いることができる。このうち実用的な観点からは流通系反応形式が好ましい。また触媒を充填した一種類の反応器、又は複数の反応器を連結させる方法や、同一反応器内に複数の反応層を有する反応器の何れの方法も使用することができる。
水素と窒素からアンモニアを合成する反応は、体積収縮を伴う発熱反応であることから、アンモニア収率を上げるために工業的には反応熱を除去することが好ましく、通常用いられる除熱手段を伴う既知の反応装置を用いてもよい。例えば具体的には触媒が充填された反応器を直列に複数個連結し、各反応器の出口にインタークーラーを設置して除熱する方法等を用いてもよい。
【実施例】
【００６８】
以下に示す実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。
【００６９】
（水素吸蔵量の測定）
試料中に含まれる水素の定量は、昇温脱離分析装置を用いて求めた。測定する試料（１．５～２．５ｍｇ）を、超高真空中でプログラム昇温加熱を行ない、前記加熱により試料から脱離する水素分子を四重極質量分析計で検出した。
［測定条件］
測定装置：昇温脱離分析装置　ＴＤＳ　１４００ＴＶ（電子科学株式会社製）
真空度　：3.0×10^{-7}Ｐａ

昇温速度：１０℃／ｍｉｎ

【００７０】

（仕事関数の測定：紫外光光電子分光法（ＵＰＳ）測定）

測定装置：ＶＧＳ　Ｃｌａｓｓ　１５０　ｅｌｅｃｔｒｏｎ　ａｎａｌｙｓｅｒ

励起光　：Ｈｅ　Ｉ　２１．２ｅＶ

測定条件：印可電圧　１０Ｖ

【００７１】

（表面の原子比率：ＸＰＳ測定）

装置名　：島津製作所社製　ＥＳＣＡ－３２００

Ｘ線源　：ＭｇＫα

印可電圧：８ｋＶ

真空度　：１×１０$^{-6}$Ｐａ以下

【００７２】

（実施例１）

＜ＬａＣｏＳｉの合成＞

ランタン（高純度化学社製：粒状、純度９９．９％）２．８ｇ（０．０２ｍｏｌ）、コバルト（高純度化学社製：純度９９．０％）１．２ｇ（０．０２ｍｏｌ）、及びケイ素（高純度化学社製：純度９９．９９９％）０．５６ｇ（０．０２ｍｏｌ）をそれぞれ秤量した。前記の材料を、アルゴン雰囲気中でアーク融解を行ない、塊状の試料とした後、真空中にて１０００℃で５日間熱処理を行ない、金属間化合物ＬａＣｏＳｉを得た。当該金属間化合物をアルゴン雰囲気下でメノウ乳鉢を用いて粉砕し、錠剤に成型した後、８００℃で１０日間熱処理を行った。これらを再度、アルゴン雰囲気下でメノウ乳鉢を用いて粉砕し、粉末状のＬａＣｏＳｉを調製した。

【００７３】

＜ＬａＣｏＳｉに含まれる水素の定量＞

前記で得た粉末状のＬａＣｏＳｉを、２００℃、１．０ＭＰａの条件下で、８時間加熱した後、室温まで冷却した試料を、前記の分析方法で水素吸蔵量を測定した。分析した結果を図１に示す。１５０℃付近から水素の脱離が観察され、４５０℃付近で最大値を示し、７００℃付近まで水素の脱離が観察された。前記粉末状ＬａＣｏＳｉが放出した全水素量を見積もると、ＬａＣｏＳｉ　１モルあたり１．０の原子比で水素が入っていることがわかった。水素化したＬａＣｏＳｉは、ＬａＣｏＳｉ・Ｈと表すことができる。また上記の方法で求めたＬａＣｏＳｉの仕事関数は２．７ｅＶであった。

【００７４】

＜ＬａＣｏＳｉへのＲｕの担持＞

前記で得た粉末状ＬａＣｏＳｉ　０．５０ｇと、$Ru_3(CO)_{12}$（Ａｌｄｒｉｃｈ社製、９９％）０．０６０ｇ（使用するＬａＣｏＳｉに対し、担持される金属Ｒｕとして５質量％に相当）をシリカガラス管内に挿入し、真空中にて７０℃で１時間加熱した。その後引き続き１２０℃で１時間加熱し、粉末状ＬａＣｏＳｉの表面に$Ru_3(CO)_{12}$を付着させた。最後に２５０℃で２時間加熱し、$Ru_3(CO)_{12}$を熱分解することにより、ＬａＣｏＳｉにＲｕを担持した担持物（以下、Ｒｕ／ＬａＣｏＳｉ）を得た。

【００７５】

＜金属間化合物（Ｒｕなし）を用いたアンモニア合成＞

前記粉末状ＬａＣｏＳｉを触媒とし、この触媒を窒素と水素の混合ガスと接触させ、アンモニア合成反応を行った。前記ＬａＣｏＳｉ　０．１ｇを石英ガラス管に詰め、固定床流通式反応装置を用いて反応を行った。原料の窒素ガスと水素ガスの水分濃度はそれぞれ検出限界以下であった。この反応時の原料ガスの流量は、窒素１５ｍＬ／ｍｉｎと水素４５ｍＬ／ｍｉｎ（計６０ｍＬ／ｍｉｎ）であった。またこの反応時の反応圧力は大気圧（０．１ＭＰａ）であり、反応温度は４００℃であり、反応時間は３０時間であった。アンモニア合成反応によって生成したアンモニアの生成速度を経時的にクロマトグラフにより測定した結果、アンモニア生成速度は１．３ｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表１に示

した。

【００７６】

＜金属間化合物（Ｒｕ担持）を用いたアンモニア合成＞

前記Ｒｕ／ＬａＣｏＳｉを触媒とし、この触媒を窒素と水素の混合ガスと接触させ、アンモニア合成反応を行った。前記Ｒｕ／ＬａＣｏＳｉ　０．１ｇを石英ガラス管に詰め、固定床流通式反応装置を用いて反応を行った。原料の窒素ガスと水素ガスの水分濃度はそれぞれ検出限界以下であった。この反応時の原料ガスの流量は、窒素１５ｍＬ／ｍｉｎと水素４５ｍＬ／ｍｉｎ（計６０ｍＬ／ｍｉｎ）であった。またこの反応時の反応圧力は大気圧（０．１ＭＰａ）であり、反応温度は４００℃であり、反応時間は３０時間であった。アンモニア合成反応によって生成したアンモニアの生成速度を経時的にクロマトグラフにより測定した結果、アンモニア生成速度は５．１ｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表２に示した。

【００７７】

（実施例２）

実施例１で使用した材料のうち、コバルトに代え、ルテニウム（高純度化学社製：純度９９．９％）２．０ｇ（０．０２ｍｏｌ）を用いた以外は、実施例１と同様の方法により、金属間化合物ＬａＲｕＳｉを得た。当該金属間化合物を実施例１と同様に粉砕し、粉末状のＬａＲｕＳｉを調製した。ＬａＲｕＳｉの仕事関数は２．４ｅＶであった。

前記粉末状のＬａＲｕＳｉを触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は１．２ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表１に示した。

また得られた粉末状ＬａＲｕＳｉの表面状態をＸＰＳで分析した結果を図２に示した。粉末状ＬａＲｕＳｉの表面に存在する各元素の原子比率は、Ｌａ：Ｒｕ：Ｓｉ＝０．５：０．１５：０．３５であった。

【００７８】

（実施例３）

実施例１で使用した材料のうち、コバルトに代え、鉄（高純度化学社製：純度９９．９％）１．１ｇ（０．０２ｍｏｌ）を用いた以外は、実施例１と同様の方法により、金属間化合物ＬａＦｅＳｉを得た。当該金属間化合物を実施例１と同様に粉砕し、粉末状のＬａＦｅＳｉを調製した。

【００７９】

前記粉末状のＬａＦｅＳｉを触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は０．７ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。

【００８０】

実施例１と同様の方法で、金属ＲｕがＬａＦｅＳｉに対して５質量％となるように担持させ、担持物Ｒｕ／ＬａＦｅＳｉを調製した。

前記のＲｕ／ＬａＦｅＳｉを触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は５．０ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表２に示した。

【００８１】

（実施例４）

実施例１で使用した材料のうち、ケイ素に代え、ゲルマニウム（高純度化学社製：純度９９．９９％）１．５ｇ（０．０２ｍｏｌ）を用いた以外は、実施例１と同様の方法により、金属間化合物ＬａＣｏＧｅを得た。当該金属間化合物を実施例１と同様に粉砕し、粉末状のＬａＣｏＧｅを調製した。

【００８２】

前記のＬａＣｏＧｅを触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は０．５ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表１に示した。

【００８３】

（実施例５）
　実施例１で使用した材料のうち、ランタンに代え、ガドリニウム（高純度化学社製：粒状、純度９９．９％）３．１ｇ（０．０２ｍｏｌ）を用いた以外は、実施例１と同様の方法により、金属間化合物ＧｄＣｏＳｉを得た。当該金属間化合物を実施例１と同様に粉砕し、粉末状のＧｄＣｏＳｉを調製した。
【００８４】
　前記のＧｄＣｏＳｉを触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は０．４ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表１に示した。
【００８５】
（実施例６）
　実施例３で使用した材料のうち、ランタンに代え、セリウム（高純度化学社製：粒状、純度９９．９％）２．８ｇ（０．０２ｍｏｌ）を用いた以外は、実施例１と同様の方法により、金属間化合物ＣｅＦｅＳｉを得た。当該金属間化合物を実施例１と同様に粉砕し、粉末状のＣｅＦｅＳｉを調製した。
　前記のＣｅＦｅＳｉを触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は０．３ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表１に示した。
【００８６】
（実施例７）
　実施例１で使用した材料のうち、コバルトに代え、スカンジウム（高純度化学社製：純度９９．５％）０．９０ｇ（０．０２ｍｏｌ）を用いた以外は、実施例１と同様の方法により、金属間化合物ＬａＳｃＳｉを得た。当該金属間化合物を実施例１と同様に粉砕し、粉末状のＬａＳｃＳｉを調製した。
　実施例１と同様の方法で、金属Ｒｕが前記粉末状ＬａＳｃＳｉに対して５質量％となるように担持させ、担持物Ｒｕ／ＬａＳｃＳｉを調製した。
　前記のＲｕ／ＬａＳｃＳｉを触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は５．４ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表２に示した。
【００８７】
（実施例８）
　実施例７で使用した材料のうち、ランタンに代え、セリウム２．８ｇ（０．０２ｍｏｌ）を用いた以外は、実施例１と同様の方法により、金属間化合物ＣｅＳｃＳｉを得た。当該金属間化合物を実施例１と同様に粉砕し、粉末状のＣｅＳｃＳｉを調製した。
　実施例１と同様の方法で、金属ＲｕがＣｅＳｃＳｉに対して５質量％となるように担持させ、担持物Ｒｕ／ＣｅＳｃＳｉを調製した。
　前記のＲｕ／ＣｅＳｃＳｉを触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は５．５ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表２に示す。
【００８８】
（実施例９）
　実施例７で使用した材料のうち、ランタンに代え、ガドリニウム３．１ｇ（０．０２ｍｏｌ）を用いた以外は、実施例１と同様の方法により、金属間化合物ＧｄＳｃＳｉを得た。当該金属間化合物を実施例１と同様に粉砕し、粉末状のＧｄＳｃＳｉを調製した。
　実施例１と同様の方法で、金属ＲｕがＧｄＳｃＳｉに対して５質量％となるように担持させ、担持物Ｒｕ／ＧｄＳｃＳｉを調製した。
　前記のＲｕ／ＧｄＳｃＳｉを触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は３．７ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表２に示す。
【００８９】

（実施例１０）

実施例９で使用した材料のうち、スカンジウムに代え、チタン（高純度化学社製：純度９９．０％）０．９６ｇ（０．０２ｍｏｌ）を用いた以外は、実施例１と同様の方法により、金属間化合物ＧｄＴｉＳｉを得た。当該金属間化合物を実施例１と同様に粉砕し、粉末状のＧｄＴｉＳｉを調製した。

実施例１と同様の方法で、金属ＲｕがＧｄＴｉＳｉに対し５質量％となるように担持させ、担持物Ｒｕ／ＧｄＴｉＳｉを調製した。

前記のＲｕ／ＧｄＴｉＳｉを触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は２．９ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表２に示す。

【００９０】

（比較例１）

イットリウム１．６ｇ（１８．２ｍｍｏｌ）及びケイ素０．３１ｇ（１０．９ｍｍｏｌ）をそれぞれ秤量した。それらをアルゴン雰囲気中でアーク融解を行ない、金属間化合物Y_5Si_3を得た。得られた塊状のY_5Si_3は、実施例１同様の方法で粉砕し、粉末状のY_5Si_3を調製した。

実施例１と同様の方法で、金属ＲｕがY_5Si_3に対して５質量％となるように担持させ、担持物Ｒｕ／Y_5Si_3を調製した。

前記のＲｕ／Y_5Si_3を触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は２．１ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表２に示した。

【００９１】

（比較例２）

イットリウム０．８８ｇ（１０．０ｍｍｏｌ）及びゲルマニウム０．４４ｇを用いた以外は比較例１と同様の方法により、金属間化合物Y_5Ge_3を得た。得られた塊状のY_5Ge_3は、実施例１同様の方法で粉砕し、粉末状のY_5Ge_3を調製した。

実施例１と同様の方法で、金属ＲｕがY_5Ge_3に対して５質量％となるように担持させ、担持物Ｒｕ／Y_5Ge_3を調製した。

前記のＲｕ／Y_5Ge_3を触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は１．９ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表２に示した。

【００９２】

（比較例３）

ランタン２．５ｇ（１８．２ｍｍｏｌ）及びケイ素０．３１ｇ（１０．９ｍｍｏｌ）を用いた以外は比較例１と同様の方法により金属間化合物La_5Si_3を合成した。得られた塊状のLa_5Si_3は、実施例１同様の方法で粉砕し、粉末状のLa_5Si_3を調製した。

実施例１と同様の方法で、金属ＲｕがLa_5Si_3に対して５質量％となるように担持させ、担持物Ｒｕ／La_5Si_3を調製した。

前記のＲｕ／La_5Si_3を触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は４．８ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表２に示した。しかし、Ｒｕ／La_5Si_3は、アンモニア合成反応中に分解し、ＬａＨ３等の水素化物に変化するため、基の金属間化合物の構造を維持できなかった。

【００９３】

【表１】

	Ｍａｔｅｒｉａｌ	触媒活性 （ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒ）
実施例１	ＬａＣｏＳｉ	１．３
実施例２	ＬａＲｕＳｉ	１．２
実施例３	ＬａＦｅＳｉ	０．７
実施例４	ＬａＣｏＧｅ	０．５
実施例５	ＧｄＣｏＳｉ	０．４
実施例６	ＣｅＦｅＳｉ	０．３

【００９４】
【表２】

	Ｍａｔｅｒｉａｌ	触媒活性 （ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒ）	備考
実施例１	Ｒｕ／ＬａＣｏＳｉ	５．１	
実施例３	Ｒｕ／ＬａＦｅＳｉ	５．０	
実施例７	Ｒｕ／ＬａＳｃＳｉ	５．４	
実施例８	Ｒｕ／ＣｅＳｃＳｉ	５．５	
実施例９	Ｒｕ／ＧｄＳｃＳｉ	３．７	
実施例１０	Ｒｕ／ＧｄＴｉＳｉ	２．９	
比較例１	Ｒｕ／Y_5Si_3	２．１	
比較例２	Ｒｕ／Y_5Ge_3	１．９	
比較例３	Ｒｕ／La_5Si_3	４．８	不安定

【００９５】
（実施例１１）
実施例２で得られた粉末状のＬａＲｕＳｉ　０．２ｇを、０．０２Ｍ塩酸１０ｍＬ中に分散し、常温で超音波攪拌下、３０分間浸漬した。引き続き水で洗浄した後、常温、真空下で乾燥し、塩酸で表面処理をしたＬａＲｕＳｉ（以下、塩酸処理ＬａＲｕＳｉという）を得た。
前記塩酸処理ＬａＲｕＳｉを触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は１．５ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表３に示した。
【００９６】
（実施例１２）
実施例１１において、０．０２Ｍ塩酸水溶液に替えて、１０質量％ギ酸水溶液を使用した以外は、実施例１１と同様の手順で表面処理を行い、ギ酸で表面処理をしたＬａＲｕＳｉ（以下、１０％ギ酸処理ＬａＲｕＳｉという）を得た。
前記１０％ギ酸処理ＬａＲｕＳｉを触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は１．６ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表３に示した。
【００９７】
（実施例１３）
実施例１１において、０．０２Ｍ塩酸水溶液に替えて、５０質量％ギ酸水溶液を使用した以外は、実施例１１と同様の手順で表面処理を行い、ギ酸で表面処理をしたＬａＲｕＳ

ｉ（以下、５０％ギ酸処理ＬａＲｕＳｉという）を得た。

前記５０％ギ酸処理ＬａＲｕＳｉを触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は１．９ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表３に示した。

【００９８】

（実施例１４）

実施例１１において、０．０２Ｍ塩酸水溶液に替えて、５０質量％酢酸水溶液を使用した以外は、実施例１１と同様の手順で表面処理を行い、酢酸で表面処理をしたＬａＲｕＳｉ（以下、酢酸処理ＬａＲｕＳｉという）を得た。

前記酢酸処理ＬａＲｕＳｉを触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は１．３ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表３に示した。

【００９９】

（実施例１５）

実施例２で得られた粉末状のＬａＲｕＳｉ　０．２ｇを、１ｍＭエチレンジアミン四酢酸２ナトリウム塩（以下、ＥＤＴＡ）水溶液１０ｍＬ中に浸漬し、３時間攪拌した。引き続き水で洗浄した後、常温、真空下で乾燥し、ＥＤＴＡで表面処理をしたＬａＲｕＳｉ（以下、ＥＤＴＡ処理ＬａＲｕＳｉという）を得た。

前記ＥＤＴＡ処理ＬａＲｕＳｉを触媒として用いた以外は実施例１と同条件下でアンモニア合成反応を行った。アンモニアの生成速度は３．３ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表３に示した。

またＥＤＴＡ処理後のＬａＲｕＳｉの表面に存在する各元素の比率を前記の方法で測定したところ、Ｌａ：Ｒｕ：Ｓｉ＝０．２８：０．５４：０．１８であった。

ＥＤＴＡ処理前後のＬａＲｕＳｉの表面状態をＸＰＳで分析した結果を図２に示した。

ＥＤＴＡ処理前後の表面上に存在する各元素の比率の比較からＥＤＴＡ処理によって表面のＬａ層が取り除かれ、表面に露出するＲｕの割合が大きくなることがわかった。

【０１００】

【表３】

	表面処理剤	触媒活性（ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒ）
実施例２	なし	１．２
実施例１１	0.02 M 塩酸	１．５
実施例１２	１０質量％ ギ酸	１．６
実施例１３	５０質量％ ギ酸	１．９
実施例１４	５０質量％ 酢酸	１．３
実施例１５	１ｍＭ ＥＤＴＡ	３．３

【０１０１】

（実施例１６）

実施例１５において、１ｍＭ　ＥＤＴＡ水溶液に替えて、それぞれ濃度が５ｍＭ　ＥＤＴＡ水溶液を使用した以外は、実施例１５と同様の手順で表面処理を行なった。

これを触媒とし、実施例１５と同条件下でアンモニア合成反応を行ったところアンモニアの生成速度は、５．０ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。

さらに、ＥＤＴＡ濃度をそれぞれ、１０ｍＭ、５０ｍＭ、１００ｍＭとしたもので表面処理を行ない、それぞれアンモニア合成反応を行ったところ、アンモニアの生成速度は、それぞれ４．３ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒ、２．１ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒ、１．７ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒであった。結果を表４に示した。

【０１０２】
【表４】

ＥＤＴＡ濃度	触媒活性（ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒ）
未処理	１．２
１ｍＭ	３．３
５ｍＭ	５．０
１０ｍＭ	４．３
５０ｍＭ	２．１
１００ｍＭ	１．７

【０１０３】
（実施例１７）
実施例１６で用いた５ｍＭ　ＥＤＴＡ水溶液を用いた表面処理に対し、ＥＤＴＡ水溶液に浸漬させる時間を替えた処理を行い、各処理時間により得られたものをそれぞれ触媒として用いるアンモニア合成反応を行った。結果を表５に示した。
【０１０４】
【表５】

ＥＤＴＡ処理時間	触媒活性（ｍｍｏｌ／ｇ・ｈｒ）
未処理	１．２
０．５時間	３．６
１時間	３．４
３時間	５．０
５時間	５．２
１１時間	５．４
２３時間	５．１

【０１０５】
（実施例１８）
実施例１で原料として用いたコバルトを、銅（高純度化学社製、２．２５ｇ）に替え、７．３ｇのランタン（高純度化学社製）と２．０ｇのケイ素（高純度化学社製）を用いた以外は、実施例１と同様の方法により、金属間化合物ＬａＣｕＳｉを得た。当該金属間化合物を実施例１と同様に粉砕し、粉末状のＬａＣｕＳｉを得た。なお、得られた金属間化合物ＬａＣｕＳｉの各元素の組成比は、Ｌａ：Ｃｕ：Ｓｉ＝１：０．６７：１．３３であった。得られた粉末の比表面積は０．９m^2／ｇであった。
前記の方法によって測定したＬａＣｕＳｉの仕事関数は３．５ｅＶであった。
得られた粉末状のＬａＣｕＳｉを触媒として用いて、ニトロベンゼンの水素化反応を行った。
ニトロベンゼン６１．５ｍｇ（０．５ｍｍｏｌ）を、５ｍＬのメタノールに溶解し、粉末状ＬａＣｕＳｉ　１０ｍｇを触媒として加え、反応水素圧力３ＭＰａ、反応温度１２０℃で反応させたところ、定量的に反応した。反応速度は１．０ｍｍｏｌ/ｇ・ｈｒであった。結果を図３に示した。
【０１０６】

（実施例１９）

実施例１で用いた原料に替えて、１０．０ｇのランタン（高純度化学社製）、０．３２ｇの銅（高純度化学社製）及び２．１ｇのケイ素（高純度化学社製）を用いた以外は、実施例１と同様の方法により、原子比Ｌａ：Ｃｕ：Ｓｉ＝１：０．０６５：１の金属間化合物（$La_1Cu_{0.065}Si_1$）を得た。これを基材として、Ａｒ分圧０．０３ＭＰａ、水素分圧０．０３ＭＰａの混合ガスアークを用いて蒸発させ、Ａｒ／H_2アーク蒸発法により、その蒸気を冷却し回収することでＬａＣｕＳｉのナノ粒子を合成した。得られた金属間化合物ＬａＣｕＳｉの各元素の組成比は、Ｌａ：Ｃｕ：Ｓｉ＝１：０．６７：１．３３であった。得られたＬａＣｕＳｉのナノ粒子の比表面積は６５m^2／ｇであった。

得られたＬａＣｕＳｉナノ粒子を触媒として用いて、実施例１８と同様の方法でニトロベンゼンの水素化反応を行なった。反応速度は６５．０ｍｍｏｌ/ｇ・ｈｒであった。結果を図３に示した。反応収率、反応速度共に、実施例１８に比べ大幅に向上した。

【０１０７】

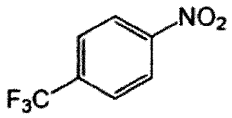
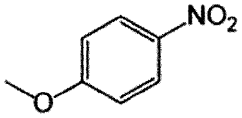
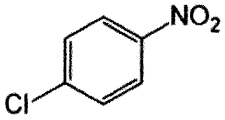
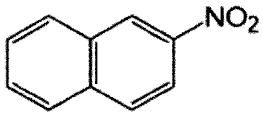
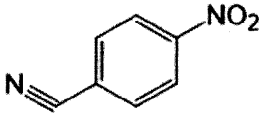
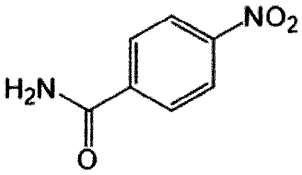
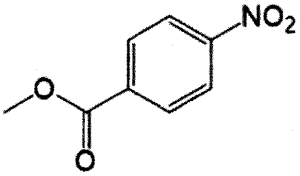
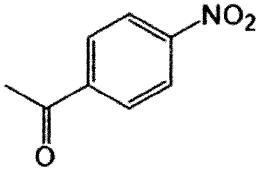
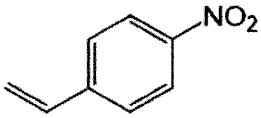
（実施例２０）

実施例１８及び実施例１９で得られたＬａＣｕＳｉをそれぞれ触媒として用いて、官能基を有するニトロベンゼンを選択的に水素化し、対応するアニリン化合物を合成した。原料として用いる各ニトロベンゼン化合物０．５ｍｍｏｌを、メタノール５ｍＬに溶解し、１０ｍｇのＬａＣｕＳｉを触媒として加え、反応水素圧力３ＭＰａ、反応温度１２０℃で反応させた。いずれのニトロベンゼン化合物においても選択的な水素化反応は進行し、目的物を得ることができた。結果を表６に示した。

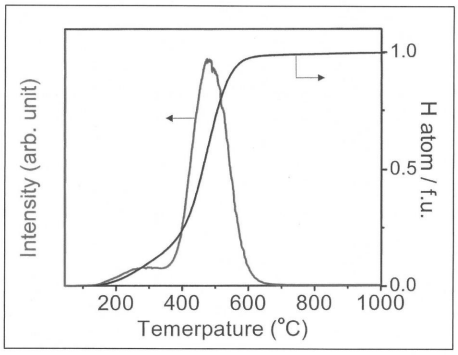
様々な官能基を有したニトロベンゼンの選択水素化反応に対しても、ナノ粒子化することで、触媒活性が大きく向上した。

【０１０８】

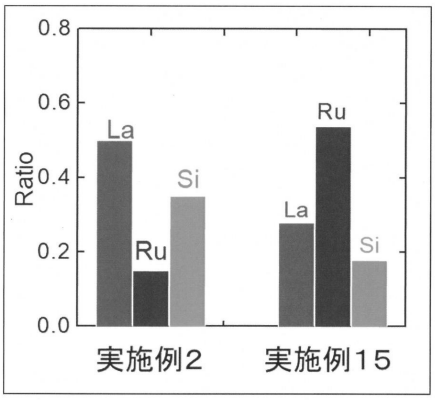
【表６】

	粉末状LaCuSi（実施例18）	LaCuSiナノ粒子（実施例19）
	99%, 54h	99%, 3h
	99%, 24h	99%, 2h
	99%, 72h	99%, 24h
	96%, 96h	99%, 5h
	96%, 60h	98%, 3h
	87%, 60h	92%, 3h
	99%, 192h	98%, 3h
	93%, 48h	94%, 3h
	95%, 48h	97%, 1h

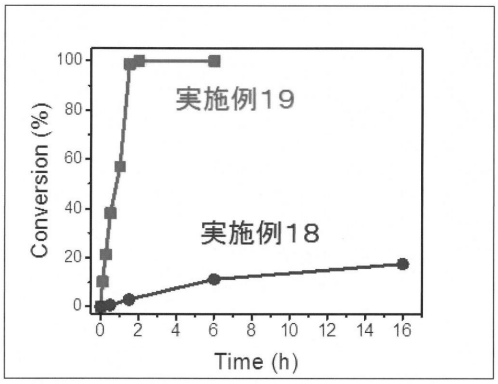
【図１】


Intensity (arb. unit)
H atom / f.u.
1.0
0.5
0.0
200
400
600
800
1000
Temerpature (°C)

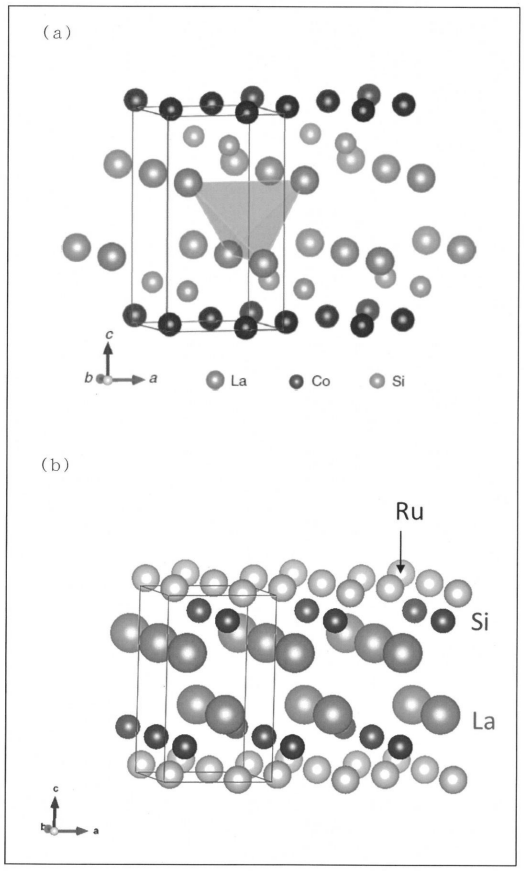
【図２】


Ratio
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
La
Ru
Si
La
Ru
Si
実施例2
実施例15

【図３】


Conversion (%)
100
80
60
40
20
0
実施例19
実施例18
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Time (h)

【図４】


(a)
c
b
a
La
Co
Si
(b)
Ru
Si
La

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
Ｃ０１Ｃ	1/04	(2006.01)	Ｂ０１Ｊ	23/83	Ｚ
Ｃ０１Ｂ	3/00	(2006.01)	Ｃ０１Ｃ	1/04	Ｅ
Ｃ０７Ｃ	211/52	(2006.01)	Ｃ０１Ｂ	3/00	Ｂ
Ｃ０７Ｃ	209/36	(2006.01)	Ｃ０７Ｃ	211/52	
Ｃ０７Ｃ	213/02	(2006.01)	Ｃ０７Ｃ	209/36	
Ｃ０７Ｃ	217/84	(2006.01)	Ｃ０７Ｃ	213/02	
Ｃ０７Ｃ	211/58	(2006.01)	Ｃ０７Ｃ	217/84	
Ｃ０７Ｃ	255/58	(2006.01)	Ｃ０７Ｃ	211/58	
Ｃ０７Ｃ	253/30	(2006.01)	Ｃ０７Ｃ	255/58	
Ｃ０７Ｃ	237/30	(2006.01)	Ｃ０７Ｃ	253/30	
Ｃ０７Ｃ	231/12	(2006.01)	Ｃ０７Ｃ	237/30	
Ｃ０７Ｃ	229/54	(2006.01)	Ｃ０７Ｃ	231/12	
Ｃ０７Ｃ	227/06	(2006.01)	Ｃ０７Ｃ	229/54	
Ｃ０７Ｃ	225/22	(2006.01)	Ｃ０７Ｃ	227/06	
Ｃ０７Ｃ	211/45	(2006.01)	Ｃ０７Ｃ	225/22	
Ｃ０７Ｂ	61/00	(2006.01)	Ｃ０７Ｃ	211/45	
			Ｃ０７Ｂ	61/00	３００

(72)発明者　ウー　ジャヂェン
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号　国立大学法人東京工業大学内
(72)発明者　北野　政明
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号　国立大学法人東京工業大学内
(72)発明者　横山　壽治
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号　国立大学法人東京工業大学内
(72)発明者　魯　楊帆
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号　国立大学法人東京工業大学内
(72)発明者　叶　天南
東京都目黒区大岡山２丁目１２番１号　国立大学法人東京工業大学内

審査官　森坂　英昭

(56)参考文献　特開平０７－１１８１７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３４０５５７（ＪＰ，Ａ）
中国特許出願公開第１２３６６６９（ＣＮ，Ａ）
武谷宏二ほか，水素貯蔵合金を利用した大豆油の水素添加，日本食品科学工学会誌，1996年05月15日，第43巻，第5号，p.502-509，ISSN 1341-027X，特にp.503，"実験方法"欄，p.504，左欄，Table 1-2，Fig.1
IMAMURA, H. et al., Catalytic transfer hydrogenation of butene on hydrogen-absorbing alloys (LaNi5, CaNi5 and LaNi4Al), Journal of Alloys and Compounds, 2001年, Vol.323-324, p.601-604, ISSN 0925-8388, 特にp.602, "2. Experimental"欄, p.603, "3.2. Catalytic transfer hydrogenation on LaN
JENNINGS, J. R. et al., Intermetallic catalysts for methanol synthesis: ternary alloys containing copper and cerium, Applied Catalysis A: General, 1992年, Vol.81, No.2, p.257-272, ISSN 0166-9834, 特に"EXPERIMENTAL"欄, "CONCLUSIONS"欄, Fig.1, TABLE1-2
SNIJDER, E. D. et al., HYDROGENATION OF CYCLOHEXENE WITH LaNi5-xAlxHn METAL HYDRIDES SUSPENDED IN CYCLOHEXANE OR ETHANOL, Chemical Engineering Science, 1993年, Vol.48, No.13, p.2429-2441, ISSN 0009-2509, 特に"Abstract"欄, "2. EXPERIMENTAL"欄

COMAN, S. M. et al., ICOSAHEDRAL AlMnLn (Ln=Ce, Gd, Dy, Ho) ALLOYS - AN EXAFS STUDY AND CATALYTIC BEHAVIOR, Revue Roumaine de Chimie, 2012年, Vol.57, No.4-5, p.521-529, ISSN 0035-3930, 特に"EXPERIMENTAL"欄, Table4
TAKESHITA, T. et al., Rare Earth Intermetallics as Synthetic Ammonia Catalysts, Journal of Catalysis, 1976年, Vol.44, No.2, p.236-243, ISSN 0021-9517

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)

Ｂ０１Ｊ　２１／００　－　３８／７４
Ｃ０１Ｃ　１／０４
Ｃ０１Ｂ　３／００
Ｃ０７Ｃ　２１１／５２
Ｃ０７Ｃ　２０９／３６
Ｃ０７Ｃ　２１３／０２
Ｃ０７Ｃ　２１７／８４
Ｃ０７Ｃ　２１１／５８
Ｃ０７Ｃ　２５５／５８
Ｃ０７Ｃ　２５３／３０
Ｃ０７Ｃ　２３７／３０
Ｃ０７Ｃ　２３１／１２
Ｃ０７Ｃ　２２９／５４
Ｃ０７Ｃ　２２７／０６
Ｃ０７Ｃ　２２５／２２
Ｃ０７Ｃ　２１１／４５
Ｃ０７Ｂ　６１／００