

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7246101号
(P7246101)

(45)発行日 令和5年3月27日(2023.3.27)

(24)登録日 令和5年3月16日(2023.3.16)

(51)Int. Cl.	F I
C 0 1 F 17/235 (2020. 01)	C 0 1 F 17/235
B 0 1 J 23/63 (2006. 01)	B 0 1 J 23/63 M
C 0 1 F 17/224 (2020. 01)	C 0 1 F 17/224
C 0 1 F 17/229 (2020. 01)	C 0 1 F 17/229

請求項の数 20 (全 28 頁)

(21)出願番号 特願2020-506586(P2020-506586)	(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
(86)(22)出願日 平成31年3月13日(2019.3.13)	(74)代理人 110001070 弁理士法人エスエス国際特許事務所
(86)国際出願番号 PCT/JP2019/010175	(72)発明者 小林 洋治 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学 法人京都大学大学院内
(87)国際公開番号 W02019/176987	(72)発明者 陰山 洋 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学 法人京都大学大学院内
(87)国際公開日 令和1年9月19日(2019.9.19)	(72)発明者 山下 大貴 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学 法人京都大学大学院内
審査請求日 令和4年1月7日(2022.1.7)	
(31)優先権主張番号 特願2018-46846(P2018-46846)	
(32)優先日 平成30年3月14日(2018.3.14)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子又はヒドリドイオン吸放出材料、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物、遷移金属担持物および触媒、ならびに、それらに関連する使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

遷移金属が電子又はヒドリドイオン吸放出材料あるいは電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物に担持されてなる遷移金属担持物であって、

前記電子又はヒドリドイオン吸放出材料が、下記式(1)で示されるランタノイド酸水素化物を用いた電子又はヒドリドイオン吸放出材料であり、

前記電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物が、少なくとも1種のランタノイド酸水素化物を含み、

前記遷移金属が、Ru、Fe、Co、CrおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも1種である遷移金属担持物。

【化1】



(式(1)中、Lnはランタノイド元素を示す。)

【請求項2】

前記ランタノイド酸水素化物が、結晶格子を構成するランタノイドと共に、ヒドリドイオン(H)と酸化物イオン(O²⁻)とがHO固溶型として共存した構造を有する、請求項1に記載の遷移金属担持物。

【請求項3】

前記ランタノイド酸水素化物に含まれるランタノイド元素が、Gd、Sm、Pr及びE

r からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の遷移金属担持物。

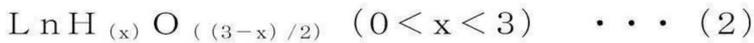
【請求項 4】

前記ランタノイド酸水素化物に含まれるランタノイド元素が、Gd、Sm及びErからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の遷移金属担持物。

【請求項 5】

前記ランタノイド酸水素化物が下記式(2)で示される請求項 1 に記載の遷移金属担持物。

【化 2】



(式(2)中、Lnはランタノイド元素を示す。)

【請求項 6】

前記式(2)中のLnが、Gd、Sm、Pr及びErからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 5 に記載の遷移金属担持物。

【請求項 7】

前記式(2)中のLnが、Gd、Sm及びErからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 5 に記載の遷移金属担持物。

【請求項 8】

前記ランタノイド酸水素化物が、秩序型蛍石型構造(P4/nmm)、PbCl₂型構造(Pnma)およびFe₂P型構造(P62m)からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である結晶構造を有する、請求項 1 に記載の遷移金属担持物。

20

【請求項 9】

前記遷移金属が、Ruである請求項 1 に記載の遷移金属担持物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の遷移金属担持物を含む、水素と窒素からのアンモニア合成用触媒。

【請求項 11】

水素還元活性を有する、請求項 10 に記載の水素と窒素からのアンモニア合成用触媒。

【請求項 12】

アンモニア合成活性を有する、請求項 10 に記載の水素と窒素からのアンモニア合成用触媒。

30

【請求項 13】

(1)ランタノイド酸化物と金属水素化物(但し、ランタノイド水素化物を除く)とを混合する工程、(2)得られた混合物をガス不存在下あるいは水素ガス又は不活性ガスの存在下において常圧以上の圧力下で加熱する工程、および、(4)得られたランタノイド酸水素化物に遷移金属を含浸法により担持させる工程、を含む製造方法により得られる遷移金属担持物の、水素と窒素からのアンモニア合成用触媒としての使用。ここで、遷移金属はランタノイド元素を含まない。

【請求項 14】

(1)ランタノイド酸化物とランタノイド水素化物とを混合する工程、および、(2)得られた混合物をガス不存在下において、少なくとも2GPa以上の圧力下で加熱する工程、および、(3)得られたランタノイド酸水素化物に遷移金属を含浸法により担持させる工程、を含む製造方法により得られる遷移金属担持物の、水素と窒素からのアンモニア合成用触媒としての使用。ここで、遷移金属はランタノイド元素を含まない。

40

【請求項 15】

前記含浸法が、(A)遷移金属化合物を溶媒に溶解してなる溶液に前記ランタノイド酸水素化物を分散し、次いで、前記溶媒を蒸発させることにより担持物前駆体を得る工程、および、(B)得られた担持物前駆体を還元雰囲気中で加熱することにより、前記遷移金属化合物中の遷移金属がナノ金属粒子として前記ランタノイド酸水素化物に担持された遷移金属担持物を得る工程を含む、請求項 13 又は 14 に記載の遷移金属担持物の、水素と

50

窒素からのアンモニア合成用触媒としての使用。

【請求項 16】

前記含浸法において担持物前駆体を加熱する際の加熱温度が $100 \sim 700$ 、加熱時間が $1 \sim 5$ 時間である、請求項 15 に記載の遷移金属担持物の、水素と窒素からのアンモニア合成用触媒としての使用。

【請求項 17】

原料となる水素と窒素とを含有するガスを請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の遷移金属担持物又は請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のアンモニア合成用触媒に接触するように供給する工程、および、前記ガスの雰囲気下で、前記の遷移金属担持物又はアンモニア合成用触媒を加熱することによって、アンモニアを合成する工程を含むアンモニアの製造方法。

10

【請求項 18】

前記ガスにおける窒素と水素との混合モル比が $1/10 \sim 1/1$ であり、アンモニアを合成する工程における反応温度が室温 ~ 500 未満であり、アンモニアを合成する工程における反応圧力が $10 \text{ kPa} \sim 20 \text{ MPa}$ である、請求項 17 に記載のアンモニアの製造方法。

【請求項 19】

アンモニアを合成する工程における前記ガスの雰囲気下が、水蒸気分圧 0.1 kPa 以下の雰囲気下である、請求項 17 又は 18 に記載のアンモニアの製造方法。

【請求項 20】

原料となる水素と窒素とを含有するガスを供給する前に、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の遷移金属担持物又は請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のアンモニア合成用触媒を、水素ガス又は水素と窒素との混合ガスで還元処理することによって、該遷移金属担持物又はアンモニア合成用触媒の表面に付着している酸化物を除去する工程を含む請求項 17 ~ 19 のいずれか 1 項に記載のアンモニアの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子又はヒドリドイオン吸放出材料、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物、遷移金属担持物および触媒、ならびに、それらに関連する使用に関し、詳しくは、ランタノイド酸水素化物を用いた電子又はヒドリドイオン吸放出材料、ランタノイド酸水素化物を含む電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物、遷移金属が前記の電子又はヒドリドイオン吸放出材料あるいは電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物に担持されてなる遷移金属担持物、前記の遷移金属担持物を含む触媒（さらに、水素還元活性を有する触媒、アンモニア合成活性を有する触媒）、ランタノイド酸水素化物の電子又はヒドリドイオン吸放出材料としての使用、前記の遷移金属担持物の触媒としての使用に関する。尚、「水素還元活性」とは、水素ガス又は水素化合物を還元剤として用いる還元反応の反応性を高め、当該反応を促進する能力を意味する。

30

【背景技術】

【0002】

アンモニア合成は、化学工業の根幹プロセスの一つであり、酸化鉄を触媒とし、水酸化カリウムを促進剤として用いるハーバー・ボッシュ (Haber-Bosch) 法が普及しており、この方法は、 100 年ほど大きな変化はなかった。ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成では、 $300 \sim 500$ 、 $20 \sim 40 \text{ MPa}$ という高温高圧下で、窒素及び水素ガスを触媒上で反応させて行われる。水素と窒素とを含有するガスを原料としてアンモニアを合成する反応は、 $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ で示されるが、この反応は発熱反応であるため、平衡を右に移動させる為には低温であるほどよいが、反応により分子数が減少するため、平衡を右に移動させる為には高圧ほどよい。

40

【0003】

しかしながら、窒素分子は非常に強い窒素原子間の三重結合を有しているため、極めて

50

反応性に乏しく窒素と水素との反応は極めて遅い。したがって、窒素分子の三重結合を切断して活性化できる触媒の開発が極めて重要であった。ハーバーらは、鉄鉱石を触媒としたが、これは酸化鉄を主体とし、アルミナ、酸化カリウムを含むものであった。ハーバー・ボッシュ法では、酸化鉄を触媒として反応装置に装填するが、実際に反応しているものは水素によって還元されて生じた金属鉄である。アルミナは還元されず担体として働き、鉄粒子がシンタリングすることを防ぎ、酸化カリウムは塩基として鉄粒子に電子を供与して触媒能力を高めている。これらの作用から二重促進鉄触媒と呼ばれる。しかしながら、この鉄触媒を用いても、400 以下の低温では反応速度が不十分である。

【0004】

工業的な従来技術では、天然ガスなどの改質より水素を製造し、この水素と同一プラントで大気中の窒素と上記の条件下で反応させてアンモニアが合成される。アンモニア合成の触媒は、従来は Fe / Fe_3O_4 が主流であったが、近年は活性炭を担体とした Fe / C 、 Ru / C 触媒も使用されている。

【0005】

Ru を担体上に担持させることによりアンモニア合成の金属触媒粒子を形成し、これを用いてアンモニア合成を行うと、低圧で反応が進行することが知られており、第2世代のアンモニア合成触媒として注目されている。しかしながら、 Ru 単独物質での触媒能は非常に小さく、窒素分子の三重結合を切断し、 Ru 金属触媒粒子上で吸着窒素原子に変換する能力を発揮させるには電子供与性の高い材料を同時に使用することが好ましく、 Fe_3O_4 や活性炭に代わる塩基性材料からなる担体や、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などの促進剤化合物を用いることがよい。

【0006】

一方、 $MTiO_3$ (M は、 Ca 、 Ba 、 Mg 、 Sr または Pb) に代表されるペロブスカイト型結晶構造又は層状ペロブスカイト型結晶構造のチタン含有酸化物や Ti の一部を Hf 、 Zr の内の少なくとも一種で置換したチタン含有酸化物等 (合わせて、「チタン含有ペロブスカイト型酸化物」という) は、極めて高い比誘電率を有することからキャパシタ材料や誘電体膜などのデバイスとして、また、他のペロブスカイト型の遷移金属酸化物の基板材料、非線形抵抗体への利用などの観点から、古くから盛んに研究が進められている。

【0007】

特許文献1には、式 $ATi(O, H)_3$ (A は、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} または Ba^{2+}) を基礎とするチタンの酸水素化物 (titanate oxyhydrides) の合成について報告されており、この酸水素化物は、水素をヒドリド (hydride: H) として酸化物イオン (O^2-) と共存させた化合物であり、前駆体の $ATiO_3$ を CaH_2 、 LiH 、 NaH 等の金属水素化物でトポケミカル (topochemical) (ここで、「トポケミカル」とは、生成物の分子構造が反応前の結晶構造に支配されていることをいう) に還元する方法により調製される。この酸水素化物は、水素化物イオン・電子混合伝導性や水素吸蔵、放出性能 (すなわち、電子吸放出能力あるいはヒドリドイオン吸放出能力) を有しているという特徴がある。

【0008】

特許文献2には、ヒドリド (H) を含有させたチタン含有ペロブスカイト型酸水素化物を担体とし、これに、 Ru 、 Fe などの触媒活性を示す金属を担持させることにより触媒を形成すると、ヒドリド (H) の特異な作用により、アンモニア合成活性が飛躍的に向上し、不安定なアルカリ金属やアルカリ土類金属及びそれらの化合物を促進剤化合物として用いることなく、長時間の反応においても安定であり、従来知られている最高の活性を有する触媒よりも著しく高活性なアンモニア合成触媒となり、20 MPa 未満の低圧での高効率なアンモニア合成が実現できることが開示されている。また、特許文献2には、 Ti 含有ペロブスカイト型酸水素化物をアンモニアガス又は N_2 / H_2 混合気流中で 400 ~ 600 の低温に加熱するとヒドリド (H) と窒素 (N) の H / N 交換プロセスを経て窒化物イオンが導入され、 $BaTi(O, H, N)_3$ が形成されることが開示されている

。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】国際公開WO2013/008705号

【特許文献2】国際公開WO2015/136954号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記のとおり、ヒドリド含有化合物は、電子吸放出能力あるいはヒドリドイオン吸放出能力（以下、「電子又はヒドリドイオン吸放出性」ということもある）を有し、その特異な作用によりアンモニア合成活性等の多様な特性を有する。

10

本発明は、ヒドリドをより多く含む、電子又はヒドリドイオン吸放出性の高い材料を提供すること等を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、ランタノイド酸水素化物が高い電子又はヒドリドイオン吸放出性を有し、これを用いることにより優れたアンモニア合成活性を有する触媒等を得ることができること等を見出し、本発明に至った。

【0012】

20

すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1] 下記式(1)で示されるランタノイド酸水素化物を用いた電子又はヒドリドイオン吸放出材料。

【0013】

【化1】



(式(1)中、 L_n はランタノイド元素を示す。)

[2] 前記ランタノイド酸水素化物が、結晶格子を構成するランタノイドと共に、ヒドリドイオン(H^-)と酸化物イオン(O^{2-})とがHO秩序型又はHO固溶型として共存した構造を有する、[1]に記載の電子又はヒドリドイオン吸放出材料。

30

[3] 前記ランタノイド酸水素化物が、結晶格子を構成するランタノイドと共に、ヒドリドイオン(H^-)と酸化物イオン(O^{2-})とがHO固溶型として共存した構造を有する、[1]に記載の電子又はヒドリドイオン吸放出材料。

[4] 少なくとも1種のランタノイド酸水素化物を含む電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物。

[5] 前記ランタノイド酸水素化物に含まれるランタノイド元素が、Gd、Sm、Pr及びErからなる群から選ばれる少なくとも1種である[4]に記載の電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物。

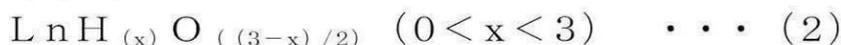
40

[6] 前記ランタノイド酸水素化物に含まれるランタノイド元素が、Gd、Sm及びErからなる群から選ばれる少なくとも1種である[4]に記載の電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物。

[7] 前記ランタノイドの酸水素化物が下記式(2)で示される[4]に記載の電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物。

【0014】

【化2】



(式(2)中、 L_n はランタノイド元素を示す。)

[8] 前記式(2)中の L_n が、Gd、Sm、Pr及びErからなる群から選ばれる少

50

なくとも1種である[7]に記載の電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物。

[9] 前記式(2)中のLnが、Gd、Sm及びErからなる群から選ばれる少なくとも1種である[7]に記載の電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物。

[10] 前記ランタノイド酸水素化物が、秩序型蛍石型構造(P4/nmm)、PbCl₂型構造(Pnma)およびFe₂P型構造(P62m)からなる群から選ばれる少なくとも1種である結晶構造を有する、[4]に記載の電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物。

[11] 前記ランタノイド酸水素化物が、ランタノイド酸化物とランタノイド水素化物とをガス不存在下において、少なくとも2GPa以上の圧力下で加熱して得られる結晶構造を有するランタノイド酸水素化物である、[4]に記載の電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物。

(尚、「ガス不存在下」とは、ランタノイド酸化物とランタノイド水素化物とを、例えば、反応容器に充填する際に、死容積が発生しないように反応容器に詰め込んだ状態、又は、真空状態を意味する。)

[12] 遷移金属が[1]~[11]のいずれかに記載の電子又はヒドリドイオン吸放出材料あるいは電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物に担持されてなる遷移金属担持物。ここで、遷移金属はランタノイド元素を含まない。

[13] 前記遷移金属が、Ru、Fe、Co、CrおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも1種である[12]に記載の遷移金属担持物。

[14] [12]又は[13]に記載の遷移金属担持物を含む触媒。

[15] 水素還元活性を有する、[14]に記載の触媒。

(尚、「水素還元活性」とは、水素ガス又は水素化合物を還元剤として用いる還元反応の反応性を高め、当該反応を促進する能力を意味する。)

[16] アンモニア合成活性を有する、[14]に記載の触媒。

[17] (1)ランタノイド酸化物と金属水素化物(但し、ランタノイド水素化物を除く)とを混合する工程、(2)得られた混合物をガス不存在下あるいは水素ガス又は不活性ガスの存在下において常圧以上の圧力下で加熱する工程、および、(3)前記加熱する工程の後において、必要に応じて、副生物である金属酸化物および未反応の金属水素化物を洗浄除去する工程、を含む製造方法により得られるランタノイド酸水素化物の電子又はヒドリドイオン吸放出材料としての使用。

(尚、「ガス不存在下」とは、ランタノイド酸化物と金属水素化物とを、例えば、反応容器に充填する際に、死容積が発生しないように反応容器に詰め込んだ状態、又は、真空状態を意味する。)

[18] (1)ランタノイド酸化物とランタノイド水素化物とを混合する工程、および、(2)得られた混合物をガス不存在下において、少なくとも2GPa以上の圧力下で加熱する工程、を含む製造方法により得られるランタノイド酸水素化物の電子又はヒドリドイオン吸放出材料としての使用。

(尚、「ガス不存在下」とは、ランタノイド酸化物とランタノイド水素化物とを、例えば、反応容器に充填する際に、死容積が発生しないように反応容器に詰め込んだ状態、又は、真空状態を意味する。)

[19] 前記の加熱する工程における加熱温度が400~900、加熱時間が12~72時間である、[17]又は[18]に記載のランタノイド酸水素化物の電子又はヒドリドイオン吸放出材料としての使用。

[20] (1)ランタノイド酸化物と金属水素化物(但し、ランタノイド水素化物を除く)とを混合する工程、(2)得られた混合物をガス不存在下あるいは水素ガス又は不活性ガスの存在下において常圧以上の圧力下(好ましくは、1GPa未満の圧力下)で加熱する工程、(3)必要に応じて、前記加熱する工程の後において、副生物である金属酸化物および未反応の金属水素化物を洗浄除去する工程、および、(4)得られたランタノイド酸水素化物に遷移金属を含浸法により担持させる工程、を含む製造方法により得られる遷移金属担持物の触媒としての使用。ここで、遷移金属はランタノイド元素を含まない。

10

20

30

40

50

(尚、「ガス不存在下」とは、ランタノイド酸化物と金属水素化物とを、例えば、反応容器に充填する際に、死容積が発生しないように反応容器に詰め込んだ状態、又は、真空状態を意味する。)

[2 1] (1)ランタノイド酸化物とランタノイド水素化物とを混合する工程、および、(2)得られた混合物をガス不存在下において、少なくとも 2 G P a 以上の圧力下で加熱する工程、および、(3)得られたランタノイド酸水素化物に遷移金属を含浸法により担持させる工程、を含む製造方法により得られる遷移金属担持物の触媒としての使用。ここで、遷移金属はランタノイド元素を含まない。

(尚、「ガス不存在下」とは、ランタノイド酸化物とランタノイド水素化物とを、例えば、反応容器に充填する際に、死容積が発生しないように反応容器に詰め込んだ状態、又は、真空状態を意味する。)

[2 2] 前記含浸法が、(A)遷移金属化合物を溶媒に溶解してなる溶液に前記ランタノイド酸水素化物を分散し、次いで、前記溶媒を蒸発させることにより担持物前駆体を得る工程、および、(B)得られた担持物前駆体を還元雰囲気中で加熱することにより、前記遷移金属化合物中の遷移金属がナノ金属粒子として前記酸水素化物に担持された遷移金属担持物を得る工程を含む、[2 0]又は[2 1]に記載の遷移金属担持物の触媒としての使用。

[2 3] 前記含浸法において担持物前駆体を加熱する際の加熱温度が 1 0 0 ~ 7 0 0 、加熱時間が 1 ~ 5 時間である、[2 2]に記載の遷移金属担持物の触媒としての使用。

[2 4] 原料となる水素と窒素とを含有するガスを [1 2] ~ [1 6] のいずれかに記載の遷移金属担持物又は触媒に接触するように供給する工程、および、前記ガスの雰囲気下で、前記の遷移金属担持物又は触媒を加熱することによって、アンモニアを合成する工程を含む、アンモニアの製造方法。

[2 5] 前記ガスにおける窒素と水素との混合モル比が約 1 / 1 0 ~ 1 / 1 であり、アンモニアを合成する工程における反応温度が室温 ~ 5 0 0 未満であり、アンモニアを合成する工程における反応圧力が 1 0 k P a ~ 2 0 M P a である、[2 4]に記載のアンモニアの製造方法。

[2 6] アンモニアを合成する工程における前記ガスの雰囲気下が、水蒸気分圧 0 . 1 k P a 以下の雰囲気下である、[2 4]又は[2 5]に記載のアンモニアの製造方法。

[2 7] 原料となる水素と窒素とを含有するガスを供給する前に、[1 2] ~ [1 6] のいずれかに記載の遷移金属担持物又は触媒を、水素ガス又は水素と窒素との混合ガスで還元処理することによって、該遷移金属担持物又は触媒の表面に付着している酸化物を除去する工程を含む [2 4] ~ [2 6] のいずれかに記載アンモニアの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出材料あるいは電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物は、高い電子又はヒドリドイオン吸放出性を有し、これに遷移金属を担持させることにより優れたアンモニア合成活性を有する触媒等の触媒を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図 1】図 1 は、上から順に実施例 1 から実施例 8 で得られた電子又はヒドリドイオン吸放出材料の X 線回折パターンである。

【図 2】図 2 は、本発明で用いられるランタノイド酸水素化物の結晶構造中の原子配列を示す図である。図 2 中の左側の 2 つの図は、本発明で用いられるランタノイド酸水素化物の結晶構造全体におけるランタノイド原子 (L n)、水素原子 (H) および酸素原子 (O) の原子配置を示す図である。図 2 中の右側の 2 つの図は、本発明で用いられるランタノイド酸水素化物の結晶構造全体に含まれるランタノイド原子 (L n)、水素原子 (H) および酸素原子 (O) の結合様式を示す図である。

【図 3】実施例 1 1、1 2 および比較例 2 で用いられた触媒のアンモニア合成触媒活性を比較する図である。ここでの反応条件は、4 0 0 、5 M P a である。

10

20

30

40

50

【図4】図4(a)は、本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物に含まれるランタノイド酸水素化物の結晶構造である秩序型蛍石型構造 ($P4/nmm$) を示す図である。図4(b)は、本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物に含まれるランタノイド酸水素化物の結晶構造である $Pbc1_2$ 型構造 ($Pnma$) を示す図である。図4(c)は、本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物に含まれるランタノイド酸水素化物の結晶構造である $Fm\bar{3}m$ 型構造 ($P6_3/m$) を示す図である。

【図5】図5は、反応圧力 0.1 MPa において得られた実施例31の Ru/LaHO_{hp} 、実施例32の Ru/LaHO_{ss} および比較例3の $\text{Ru/Pr}_2\text{O}_3$ の触媒活性を比較するグラフである。

【図6】図6は、反応圧力 1 MPa において得られた実施例31の Ru/LaHO_{hp} 、実施例32の Ru/LaHO_{ss} および比較例4の $\text{Ru/Gd}_2\text{O}_3$ の触媒活性を比較するグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0017】

< 電子又はヒドリドイオン吸放出材料、および、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物 >

本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出材料は、下記式(1)で示されるランタノイド酸水素化物からなるヒドリドイオン吸放出材料、または前記ランタノイド酸水素化物を含むヒドリドイオン吸放出材料である。該電子又はヒドリドイオン吸放出材料は、それが有する性能を消失しない限り、他成分を含んでいてもよい。

20

【0018】

【化3】



(式(1)中、Lnはランタノイド元素を示す。)

【0019】

本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物は、少なくとも1種のランタノイド酸水素化物からなるヒドリドイオン吸放出性組成物、または前記ランタノイド酸水素化物を含むヒドリドイオン吸放出性組成物である。該電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物は、それが有する性能を消失しない限り、他成分を含んでいてもよい。

30

【0020】

前記ランタノイド酸水素化物は、結晶格子を構成するランタノイドと共に、ヒドリドイオン (H^-) と酸化物イオン (O^{2-}) とが HO 秩序型又は HO 固溶型として共存した構造を有するとよい。

【0021】

ここで、ランタノイド元素(あるいはランタノイド)は、原子番号57~71の元素である。具体的には、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)である。

40

【0022】

本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出材料に用いられるランタノイド酸水素化物あるいは本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物に含まれるランタノイド酸水素化物の一つの構成成分であるランタノイド元素(あるいはランタノイド)としては、Gd、Sm、Pr及びErからなる群から選ばれる少なくとも1種を、好ましく挙げることができる。さらに好ましくは、Gd、Sm及びErからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0023】

式(1)はランタノイド酸水素化物を示す。このランタノイド酸水素化物は、ランタノ

50

イドの酸化物に含まれる酸化物イオンの一部を水素化物イオン (H) で置換した化合物である。

【 0 0 2 4 】

式 (1) で示されるランタノイド酸水素化物は、具体的には、 L a (H O) 、 C e (H O) 、 P r (H O) 、 N d (H O) 、 P m (H O) 、 S m (H O) 、 E u (H O) 、 G d (H O) 、 T b (H O) 、 D y (H O) 、 H o (H O) 、 E r (H O) 、 T m (H O) 、 Y b (H O) および L u (H O) である。これらのうち、 L a (H O) については、文献 (I) J. F. Brice, A. Moreau, Ann. Chim. Fr., 1982, 7pp. 623 634. および文献 (I I) B. Malaman, J. F. Brice, J. Solid State Chem. 1984, 53, 44 54. に、その秩序型蛍石型構造 (P 4 / n m m) が開示されており、 N d (H O) については、文献 (I I I) M. Wideroe, J. Solid State Chem. 2011, 184, 1890 1894. に、その秩序型蛍石型構造 (P 4 / n m m) が開示されている。

10

また、文献 (I) には、 C e (H O) および P r (H O) の結晶構造の概略が開示されている。

【 0 0 2 5 】

L a (H O) および N d (H O) の結晶構造については、その秩序型蛍石型構造 (P 4 / n m m) が上記文献 (I) ~ (I I I) に論じられている。

【 0 0 2 6 】

本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物に含まれるランタノイド酸水素化物は、秩序型蛍石型構造 (P 4 / n m m) 、 P b C l₂型構造 (P n m a) および F e₂P型構造 (P 6 2 m) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である結晶構造を有する。

20

これらの結晶構造は、前記ランタノイド酸水素化物を製造する方法において、ランタノイド酸化物とランタノイド水素化物とをガス不存在下において、少なくとも 2 G P a 以上の圧力下で加熱することにより得られる。

尚、「ガス不存在下」とは、ランタノイド酸化物とランタノイド水素化物とを、例えば、反応容器に充填する際に、死容積が発生しないように反応容器に詰め込んだ状態、又は、真空状態を意味する。

前記の加熱する工程における加熱温度としては、例えば、 4 0 0 ~ 9 0 0 を挙げることができる。また、加熱時間としては、例えば、 1 2 ~ 7 2 時間が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

30

具体的には例えば、ランタノイド酸水素化物がランタン酸水素化物である場合、ランタン酸化物の粉末とランタン水素化物の粉末とを混合し、得られた混合物の粉末試料を死容積が発生しないように反応容器に詰め込んだ後 (すなわち、ガス不存在下において) 、該反応容器を加熱機能付きアンビルプレス装置にセットして、機械的に加圧 (少なくとも 2 G P a 以上の圧力下で) ・加熱すればよい。

ここで、圧力が常圧であれば、図 4 (a) のように、得られるランタノイド酸水素化物の結晶構造は秩序型蛍石型構造 (P 4 / n m m) となるが、圧力が 3 G P a であれば、図 4 (b) のように、得られるランタノイド酸水素化物の結晶構造は P b C l₂型構造 (P n m a) となり、また、圧力が 5 G P a であれば、図 4 (c) のように、得られるランタノイド酸水素化物の結晶構造は F e₂P型構造 (P 6 2 m) となる。

40

尚、得られるランタノイド酸水素化物の結晶構造は、ランタノイド酸水素化物に含まれるランタノイド元素の種類、圧力および加熱時間等の各種条件に応じたものになる。

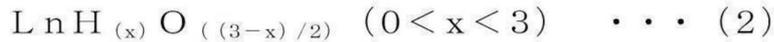
因みに、ランタノイド酸水素化物の結晶構造については、後述の実施例においても詳述する。

【 0 0 2 8 】

本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物に含まれるランタノイドの酸水素化物は、下記式 (2) で示される化合物であってもよい。

【 0 0 2 9 】

【化4】



(式(2)中、Lnはランタノイド元素を示す。)

尚、式(2)中にある「x」は、ランタノイド酸水素化物に含まれるアニオンを構成する「水素化物イオン(水素の1価陰イオン)」と「酸化物イオン(酸素の2価陰イオン)」の存在割合を規定するための変数であり、その値は $0 < x < 3$ である。

【0030】

ここで、ランタノイド元素は、前述と同様なものである。

式(2)で示されるランタノイド酸水素化物は、具体的には、 $La_{1y} \cdot (H_{1x}O_{x/2})_y$ 、 $Ce_{1y} \cdot (H_{1x}O_{x/2})_y$ 、 $Pr_{1y} \cdot (H_{1x}O_{x/2})_y$ 、 $Nd_{1y} \cdot (H_{1x}O_{x/2})_y$ 、 $Pm_{1y} \cdot (H_{1x}O_{x/2})_y$ 、 $Sm_{1y} \cdot (H_{1x}O_{x/2})_y$ 、 $Eu_{1y} \cdot (H_{1x}O_{x/2})_y$ 、 $Gd_{1y} \cdot (H_{1x}O_{x/2})_y$ 、 $Tb_{1y} \cdot (H_{1x}O_{x/2})_y$ 、 $Dy_{1y} \cdot (H_{1x}O_{x/2})_y$ 、 $Ho_{1y} \cdot (H_{1x}O_{x/2})_y$ 、 $Er_{1y} \cdot (H_{1x}O_{x/2})_y$ 、 $Tm_{1y} \cdot (H_{1x}O_{x/2})_y$ 、 $Yb_{1y} \cdot (H_{1x}O_{x/2})_y$ および $Lu_{1y} \cdot (H_{1x}O_{x/2})_y$ である。

10

尚、ここで、「x」は、ランタノイド酸水素化物に含まれるアニオンを構成する「水素化物イオン(水素の1価陰イオン)」と「酸化物イオン(酸素の2価陰イオン)」の存在割合を規定するための変数であり、その値は $0 < x < 1$ である。また、「y」は、ランタノイド酸水素化物を構成するカチオンとアニオンとの存在割合を規定するための変数であり、その値は $0 < y < 1$ である。

20

前記ランタノイド酸水素化物における各元素の組成比は任意に決定することができる。すなわち、式(2)におけるxの値は、 $0 < x < 3$ の範囲内で任意に定めることができる。

各元素の組成比を変化させることにより、前記ランタノイド酸水素化物に含まれるランタノイド元素ごとに電子又はヒドリドイオン吸放出能力が異なる材料を得ることができる。また、前記ランタノイド酸水素化物は、1種のランタノイド酸水素化物であってもよいし、2種以上のランタノイド酸水素化物であってもよい。

所望の性能に応じて、各元素の組成比や、前記ランタノイド酸水素化物に含まれるランタノイド元素の構成種類を適宜選択することができる。尚、いかなる組成比を有する前記ランタノイド酸水素化物も、合成時における水素と酸素との原子比を適宜調整することにより合成することが可能である。

30

【0031】

本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出材料あるいは電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物は、ランタノイド酸水素化物を用いた材料あるいは少なくとも1種のランタノイド酸水素化物を含む組成物であり、高い電子又はヒドリドイオン吸放出能力を有する。前記電子又はヒドリドイオン吸放出材料あるいは電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物は、このような特性を有することから、多様な用途に用いることが期待できる。例えば、本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出材料あるいは電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物は、これに遷移金属を担持させることにより優れたアンモニア合成活性を有する触媒等の触媒として有効に利用することができる。

40

【0032】

前記電子又はヒドリドイオン吸放出材料あるいは電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物の形状、大きさ等には特に制限はなく、これらを用いる用途等に応じて適宜決定すればよい。

【0033】

本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出材料に用いられるランタノイド酸水素化物あるいは電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物に含まれるランタノイド酸水素化物は、例えば、以下のような工程を含む方法(1)高压法、(2)常圧法)により製造すればよい。

【0034】

<(1)高压法>

50

以下の工程を含む製造方法

- (1) ランタノイド酸化物とランタノイド水素化物とを混合する工程、および、
 (2) 得られた混合物をガス不存在下において、少なくとも2 GPa以上の圧力下で加熱する工程

尚、「ガス不存在下」とは、ランタノイド酸化物とランタノイド水素化物とを、例えば、反応容器に充填する際に、死容積が発生しないように反応容器に詰め込んだ状態、又は、真空状態を意味する。

前記の加熱する工程における加熱温度としては、例えば、400～900 を挙げることができる。また、加熱時間としては、例えば、12～72時間が挙げられる。また、圧力下としては、例えば、2 GPa以上6 GPa未満、好ましくは2 GPa以上4 GPa未満が挙げられる。

10

【0035】

具体的には例えば、本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出材料に用いられるランタノイド酸水素化物あるいは電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物に含まれるランタノイド酸水素化物は、ランタノイド酸化物とランタノイド水素化物とを混合し、例えば、3 GPa、5 GPa等の高圧下で加熱することにより製造することがよい。加熱温度としては、例えば、900 程度を挙げることができる。また、加熱時間としては、例えば、12～72時間が挙げられる。

【0036】

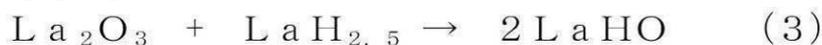
尚、このような方法において、例えば、ランタン酸化物の粉末とランタン水素化物の粉末とを混合し、得られた混合物の粉末試料を死容積が発生しないように反応容器に詰め込んだ後（すなわち、ガス不存在下において）、該反応容器を加熱機能付きアンビルプレス装置にセットして、機械的に加圧（少なくとも2 GPa以上の圧力下で）・加熱すればよい。詳しい製造方法は実施例において示す。

20

尚、化学反応は次の式(3)のように示される。

【0037】

【化5】



(式(3)中、Lnはランタノイド元素を示す。)

30

【0038】

<(2)常圧法>

以下の工程を含む製造方法

- (1) ランタノイド酸化物と金属水素化物（但し、ランタノイド水素化物を除く）とを混合する工程、
 (2) 得られた混合物をガス不存在下あるいは水素ガス又は不活性ガスの存在下において常圧以上の圧力下（好ましくは、1 GPa未満の圧力下）で加熱する工程、および、
 (3) 前記加熱する工程の後において、必要に応じて、副生物である金属酸化物および未反応の金属水素化物を洗浄除去する工程

尚、「ガス不存在下」とは、ランタノイド酸化物と金属水素化物とを、例えば、反応容器に充填する際に、死容積が発生しないように反応容器に詰め込んだ状態、又は、真空状態を意味する。

40

前記の加熱する工程における加熱温度としては、製造するランタノイド酸水素化物にも依るが、例えば、200～900、好ましくは300～900、より好ましくは400～900、特に好ましくは600～700 を挙げることができる。また、加熱時間としては、製造するランタノイド酸水素化物にも依るが、例えば、2～72時間、好ましくは12～72時間又は2～36時間、より好ましくは12～36時間が挙げられる。

【0039】

具体的には例えば、本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出材料に用いられるランタノイド酸水素化物あるいは電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物に含まれるランタノイド

50

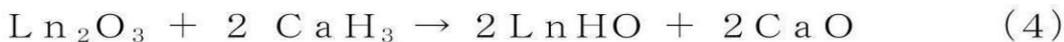
酸水素化物は、ランタノイド酸化物と、例えば、水素化カルシウム、水素化ナトリウム又は水素化リチウム等の金属水素化物とを混合し、ガス不存在下（例えば、ランタノイド酸化物と金属水素化物とを、例えば、反応容器に充填する際に、死容積が発生しないように反応容器に詰め込んだ状態、又は、真空中）あるいは水素ガスにおいて常圧下で加熱することにより製造することがよい。水素化カルシウム等の金属水素化物の混合量としては、例えば、ランタノイド酸化物に対して、好ましくは300～1000mol%、より好ましくは300～400mol%を挙げることができる。加熱温度としては、例えば、400～900、好ましくは600～700を挙げることができる。また、加熱時間としては、12～72時間、好ましくは12～36時間が挙げられる。詳しい製造方法は実施例において示す。

10

尚、金属水素化物が水素化カルシウムである場合、化学反応は次の式（4）のように示される。

【0040】

【化6】



（式（4）中、Lnはランタノイド元素を示す。）

【0041】

< 遷移金属担持物 >

本発明の遷移金属担持物は、遷移金属が本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出材料あるいは電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物に担持されてなる遷移金属担持物である。ここで、遷移金属はランタノイド元素を含まない。

20

前記遷移金属担持物では、前記遷移金属が、Ru、Fe、Co、CrおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも1種であるとよい。

【0042】

以下に、本発明の遷移金属担持物の代表的なものを例示する。

(1) La(HO)

Ru/La(HO)、Fe/La(HO)、Co/La(HO)、Cr/La(HO) および Mn/La(HO)

(2) Ce(HO)

Ru/Ce(HO)、Fe/Ce(HO)、Co/Ce(HO)、Cr/Ce(HO) および Mn/Ce(HO)

30

(3) Pr(HO)

Ru/Pr(HO)、Fe/Pr(HO)、Co/Pr(HO)、Cr/Pr(HO) および Mn/Pr(HO)

(4) Nd(HO)

Ru/Nd(HO)、Fe/Nd(HO)、Co/Nd(HO)、Cr/Nd(HO) および Mn/Nd(HO)

(5) Pm(HO)

Ru/Pm(HO)、Fe/Pm(HO)、Co/Pm(HO)、Cr/Pm(HO) および Mn/Pm(HO)

40

(6) Sm(HO)

Ru/Sm(HO)、Fe/Sm(HO)、Co/Sm(HO)、Cr/Sm(HO) および Mn/Sm(HO)

(7) Eu(HO)

Ru/Eu(HO)、Fe/Eu(HO)、Co/Eu(HO)、Cr/Eu(HO) および Mn/Eu(HO)

(8) Gd(HO)

Ru/Gd(HO)、Fe/Gd(HO)、Co/Gd(HO)、Cr/Gd(HO) および Mn/Gd(HO)

(9) T b (H O)

R u / T b (H O)、 F e / T b (H O)、 C o / T b (H O)、 C r / T b (H O)
 および M n / T b (H O)

(1 0) D y (H O)

R u / D y (H O)、 F e / D y (H O)、 C o / D y (H O)、 C r / D y (H O)
 および M n / D y (H O)

(1 1) H o (H O)

R u / H o (H O)、 F e / H o (H O)、 C o / H o (H O)、 C r / H o (H O)
 および M n / H o (H O)

(1 2) E r (H O)

R u / E r (H O)、 F e / E r (H O)、 C o / E r (H O)、 C r / E r (H O)
 および M n / E r (H O)

(1 3) T m (H O)

R u / T m (H O)、 F e / T m (H O)、 C o / T m (H O)、 C r / T m (H O)
 および M n / T m (H O)

(1 4) Y b (H O)

R u / Y b (H O)、 F e / Y b (H O)、 C o / Y b (H O)、 C r / Y b (H O)
 および M n / Y b (H O)

(1 5) L u (H O)

R u / L u (H O)、 F e / L u (H O)、 C o / L u (H O)、 C r / L u (H O)
 および M n / L u (H O)

10

20

【 0 0 4 3 】

< 遷移金属担持物を含む触媒 >

本発明の触媒は、本発明の遷移金属担持物を含む触媒である。この触媒は、高い電子又はヒドリドイオン吸放出能力を有する。このような特性を有することから、水素還元活性を有する触媒、アンモニア合成活性を有する触媒等の多様な用途に用いることが期待できる。特にアンモニア合成用触媒として有効に利用することができる。尚、「水素還元活性」とは、水素ガス又は水素化合物を還元剤として用いる還元反応の反応性を高め、当該反応を促進する能力を意味する。

【 0 0 4 4 】

前記遷移金属担持物がアンモニア合成用触媒として作用する理由は、触媒担体（電子又はヒドリドイオン吸放出材料、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物）に含まれるランタノイド酸水素化物の中に存在する水素化物イオンが、原料の窒素分子および水素分子に特異な作用を及ぼすからであると考えられる。すなわち、該触媒担体に含まれるランタノイド酸水素化物が 3 0 0 ~ 4 5 0 前後で窒素分子および水素分子を活性種としての遷移金属の上で乖離させ、過剰な水素乖離物が担体上に優先的にスピルオーバーすると同時に、水素化物イオンからの電子供与による N - N 結合乖離の促進も起きうると推測される。これによって活性種としての遷移金属の粒子への水素の蓄積による被毒が抑制されると考えられる。このことは、従来の触媒担体とは全く異なる、アンモニア合成条件下における、ヒドリド (H) を含有するランタノイド酸水素化物が有する未知の属性による機能であるとされる。

30

40

尚、後述の実施例から明らかなように、本発明の遷移金属担持物が有するアンモニア合成活性としては、例えば、

(1) アンモニア合成反応における窒素と水素との混合ガスの反応圧力が 5 M P a である場合において $1 0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上のアンモニア合成活性、

(2) アンモニア合成反応における窒素と水素との混合ガスの反応圧力が 1 M P a である場合において $5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上のアンモニア合成活性、

(3) アンモニア合成反応における窒素と水素との混合ガスの反応圧力が 0 . 1 M P a である場合において $1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上のアンモニア合成活性、

等を好ましく挙げることができる。

50

【0045】

本発明の遷移金属担持物をアンモニア合成用触媒として用いる場合における態様を以下に述べる。

触媒担体（電子又はヒドリドイオン吸放出材料、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物）に含まれるランタノイド酸水素化物の一つの構成成分であるランタノイド元素（あるいはランタノイド）としては、アンモニア合成活性の高い触媒が得られる観点から、Gd、Sm、Pr及びErからなる群から選ばれる少なくとも1種を、好ましく挙げることができる。さらに好ましくは、Gd、Sm及びErからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。より好ましくは、Gd及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1種、特に好ましくは、Gdを挙げられる。

10

【0046】

触媒担体（電子又はヒドリドイオン吸放出材料、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物）に含まれるランタノイド酸水素化物の、N₂吸着・BET法により測定された比表面積としては、高い触媒活性を得る観点から、1 m²/g以上であることを好ましく挙げることができる。さらに好ましくは、5 m²/g以上であることが挙げられる。前記比表面積の上限値は特に制限はなく、現実的には15 m²/g程度がよい。

【0047】

触媒担体（電子又はヒドリドイオン吸放出材料、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物）に含まれるランタノイド酸水素化物の平均粒径としては、高い触媒活性を得る観点から、2 μm以下であることを好ましく挙げることができる。さらに好ましくは、500 nm以下であることが挙げられる。尚、前記平均粒径は、N₂吸着・BET法により測定された表面積に基づき、粒子を球形であると仮定して得られた数値である。

20

【0048】

触媒担体（電子又はヒドリドイオン吸放出材料、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物）に含まれるランタノイド酸水素化物に担持される遷移金属としては、活性の高い触媒が得られる観点から、Ru、Fe、Co、Mnを好ましく挙げることができる。さらに好ましくは、Ruが挙げられる。

【0049】

触媒担体（電子又はヒドリドイオン吸放出材料、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物）に含まれるランタノイド酸水素化物に担持される遷移金属としては、粒子状であることが好ましく挙げることができる。

30

また、その平均粒径としては、例えば、1～50 nmを好ましく挙げることができる。さらに好ましくは、2～5 nmであることが挙げられる。尚、前記平均粒径は、N₂吸着・BET法により測定された表面積に基づき、粒子を球形であると仮定して得られた数値である。

【0050】

触媒担体（電子又はヒドリドイオン吸放出材料、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物）に含まれるランタノイド酸水素化物に担持される遷移金属の量としては、前記ランタノイド酸水素化物に対して、例えば、0.1～20質量%を好ましく挙げることができる。さらに好ましくは、1～10質量%であることが挙げられる。さらに好ましくは、2～6質量%であることが挙げられる。ここで、前記遷移金属の担持量が0.1質量%未満である場合には、触媒活性が低い傾向がある。一方、前記遷移金属の担持量が20質量%を超える場合には、その担持量に見合っただけのアンモニア合成活性が認められない傾向がある。

40

【0051】

アンモニア合成用触媒の形状としては特に限定はなく、粉体状であってもよいし、粉体等押し出し成形法や打錠成形法により円柱状、リング状、球状などの一定の形状に成形した成型体や、一定形状に成形した後に破碎した不定形体等であってもよい。

【0052】

本発明の遷移金属担持物は、例えば、以下のような工程を含む方法により製造すればよ

50

い。

【 0 0 5 3 】

< 第一の方法 (前記の「(1)高压法」に相当) >

以下の工程を含む製造方法

- (1) ランタノイド酸化物とランタノイド水素化物とを混合する工程、および、
 - (2) 得られた混合物をガス不存在下において、少なくとも 2 G P a 以上の圧力下で加熱する工程および、
 - (3) 得られたランタノイド酸水素化物に遷移金属を含浸法により担持させる工程
- ここで、遷移金属はランタノイド元素を含まない。

尚、「ガス不存在下」とは、ランタノイド酸化物とランタノイド水素化物とを、例えば、反応容器に充填する際に、死容積が発生しないように反応容器に詰め込んだ状態、又は、真空状態を意味する。

尚、前記の加熱する工程における加熱温度としては、例えば、400 ~ 900 を挙げることができる。また、加熱時間としては、例えば、12 ~ 72 時間が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

< 第二の方法 (前記の「(2)常圧法」に相当) >

以下の工程を含む製造方法

- (1) ランタノイド酸化物と金属水素化物(但し、ランタノイド水素化物を除く)とを混合する工程、
 - (2) 得られた混合物をガス不存在下あるいは水素ガス又は不活性ガスの存在下において常圧以上の圧力下で加熱する工程、
 - (3) 必要に応じて、前記加熱する工程の後において、副生物である金属酸化物および未反応の金属水素化物を洗浄除去する工程、および、
 - (4) 得られたランタノイド酸水素化物に遷移金属を含浸法により担持させる工程
- ここで、遷移金属はランタノイド元素を含まない。

尚、「ガス不存在下」とは、ランタノイド酸化物と金属水素化物とを、例えば、反応容器に充填する際に、死容積が発生しないように反応容器に詰め込んだ状態、又は、真空状態を意味する。

尚、前記の加熱する工程における加熱温度(すなわち、前記遷移金属化合物を熱分解させる反応温度)としては、ランタノイド酸水素化物にも依るが、例えば、200 ~ 900、好ましくは300 ~ 900、より好ましくは400 ~ 900、特に好ましくは600 ~ 700 を挙げることができる。また、加熱時間としては、ランタノイド酸水素化物にも依るが、例えば、2 ~ 72 時間、好ましくは12 ~ 72 時間又は2 ~ 36 時間、より好ましくは12 ~ 36 時間が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

前記含浸法としては、例えば、以下のような工程を含む方法を挙げることができる。

- (A) 遷移金属化合物を溶媒(例えば、ヘキサン、アセトン、テトラヒドロフラン等の有機溶媒)に溶解してなる溶液に前記ランタノイド酸水素化物を分散し、次いで、前記溶媒を蒸発させることにより担持物前駆体を得る工程、および、
- (B) 得られた担持物前駆体を還元雰囲気中で加熱することにより、前記遷移金属化合物中の遷移金属がナノ金属粒子として前記酸水素化物に担持された遷移金属担持物を得る工程。

尚、前記含浸法において担持物前駆体を加熱する際の加熱温度(すなわち、前記遷移金属化合物を還元させる反応温度)としては、例えば、100 ~ 700、好ましくは300 ~ 600 を挙げることができる。また、加熱時間としては、例えば、1 ~ 5 時間が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

前記遷移金属化合物としては、例えば、塩化物、カルボニル化合物、錯体等を挙げることができる。その中でも、触媒担体(電子又はヒドリドイオン吸放出材料、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物)に含まれるランタノイド酸水素化物が有する前述のような特

10

20

30

40

50

性を維持することができ、さらに分解が容易である点で、カルボニル化合物および錯体が好ましく挙げられる。例えば、担持される遷移金属がRuである場合には、前記遷移金属化合物として、例えば、塩化ルテニウム、ルテニウムカルボニル、ルテニウムアセチルアセトナート、ルテニウムシアン酸カリウム、ルテニウム酸カリウム、酸化ルテニウム、硝酸ルテニウム等を挙げることができる。

【0057】

本発明の遷移金属担持物の製造方法の一例を以下に示す。

触媒担体（電子又はヒドリドイオン吸放出材料、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物）に含まれるランタノイド酸水素化物は、電子又はヒドリドイオン吸放出材料で用いられるランタノイド酸水素化物あるいは電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物に含まれるランタノイド酸水素化物の製造方法として示された方法により製造すればよい。製造されたランタノイド酸水素化物を適宜ボールミル等により粉碎することにより前記範囲の比表面積および平均粒径にすることができる。

10

【0058】

触媒担体（電子又はヒドリドイオン吸放出材料、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物）に含まれるランタノイド酸水素化物に遷移金属を担持させるには、本発明の遷移金属担持物の製造方法として示された方法により製造すればよい。製造された遷移金属担持物を適宜ボールミル等により粉碎することにより所望の比表面積および平均粒径にすることができる。

20

【0059】

ところで、本発明において、触媒担体（電子又はヒドリドイオン吸放出材料、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物）に、活性種としての遷移金属を担持させることにより、触媒（特にアンモニア合成触媒）としての遷移金属担持物を製造すればよい。

触媒は、応用範囲は幅広く、石油化学、石炭化学やメタンから様々な化学製品を製造するC1化学、アンモニア合成など、触媒反応を用いて化学製品を経済的に製造する際に必須の存在であり、社会の要求によって多くの触媒プロセス（例えば、アルケンを重合させるチーグラール・ナッタ触媒、窒素酸化物や硫黄酸化物を無害化する触媒）が開発されている。

触媒は、大きく不均一系触媒と均一系触媒に分けることができる。前者において反応は触媒表面で進行するため、界面化学が重要となる。後者は、多くの場合溶液内で反応が進行するため、溶液化学の知識が必要となる。また触媒化学では様々な速度論的もしくは分光学的手法を用いた反応の解析がしばしば行われるため一般に物理化学の広範な知識を必要とし、さらに触媒反応は多くの場合有機化合物が反応に関与するので、有機化学の知識も必要である。

30

尚、不均一系触媒は、典型的には、粉末・粒化された遷移金属担持物をペレット化し、押出し又は造粒した後、焼成及び/又は場合によっては還元段階を経て、製造される。あるいは、材料をペレット化又は押出することによって形成される触媒担体に、活性種の溶液が含浸させられ、焼成及び還元段階の前に乾燥されうる。提供される触媒の幾何構造及び物性の多様性が目的とする触媒反応において適用するように、当該触媒反応に効果的なペレット化、押出及び造粒法を適宜選択することがよい（後述も参照のこと）。

40

【0060】

このような不均一系触媒の調製法としては、例えば、含浸法やゾルゲル法を挙げることができる。

含浸法は、触媒の製造方法としては、最も簡便であり一般的に用いられている。含浸法による触媒の製造は、担持した活性種のほとんどが表面に露出しているという利点がある反面、担体として使用する触媒担体を予め作製して（または購入して）準備をしておく必要がある。また、触媒担体として使用する粉体・粒体の特性により、担持状態が影響を受けることがあり、特に、比表面積の小さい粉体・粒体を担体として用いた場合には、多くの活性種を担持することができないため、触媒量あたりの触媒活性に限界が生じてしまうこともあるので、都度、適正な触媒量であるかを予め確認しておくことがよい。

50

【0061】

本発明において、水素と窒素とを含有するガスを原料として水素と窒素とを反応させてアンモニアを合成するアンモニア合成用触媒を製造するに際して、例えば、担体として使用する触媒担体を予め作製して準備する（触媒担体生成工程）。必要に応じて、当該触媒担体は、副生物や未反応の原料を窒素雰囲気下でNH₄Cl飽和メタノール溶液等の溶剤で洗浄し、残る固体分を吸引濾過で回収し、窒素雰囲気下で乾燥させることにより、より高い純度の触媒担体を生成すればよい。

【0062】

このような触媒担体生成工程につづき、上記で予め作製された触媒担体に活性種を担持させるとよい（活性種担持工程）。当該活性種担持工程は、遷移金属含有化合物を予め溶解させた溶媒中で行うとよい。前記の遷移金属含有化合物を溶解させてなる溶液と前工程によって得られた触媒担体とを攪拌を行いながら混合する。

攪拌のための装置としては、回転翼攪拌機、高速回転剪断攪拌機（ホモジナイザー等）等の回転式攪拌装置、振り子式の直線運動型攪拌機、容器ごと振とうする振とう機、超音波等を用いた振動式攪拌機等の公知の攪拌装置を挙げることができる。回転式攪拌装置における攪拌翼または回転刃の回転速度は、液の飛散等の不都合が起きない程度に、容器、攪拌翼、邪魔板等の形状、液量等を勘案して適宜調整すればよい。攪拌は連続的に、または断続的に行ってもよいが、連続的に行う方が好ましい。

【0063】

攪拌時間としては、例えば、30分間以上を挙げることができる。好ましくは、30分間～24時間を挙げることができる。また、攪拌時の温度としては、例えば、20～80を挙げることができる。好ましくは、40～70を挙げることができる。

【0064】

前記混合物における混合割合としては、遷移金属含有化合物を触媒担体に対し、例えば、0.1～20体積%を挙げることができる。好ましくは、2体積%を挙げることができる。次いで、減圧下で溶媒を除去する。この溶媒除去のための温度として、例えば、5～120を挙げることができる。好ましくは、常温を挙げることができる。圧力としては、例えば、0.1～0.1MPaを挙げることができる。好ましくは、4kPaを挙げることができる。

【0065】

上記の攪拌により、遷移金属含有化合物は、触媒担体との間に、例えば、錯体を形成し、ほぼ均一且つ微細に分散される。その後、溶媒を気化させて除去（通常、減圧留去、真空蒸留、加熱、遠心分離）することにより、高活性を有する遷移金属担持物を回収する。

活性種担持工程で用いる溶媒に求められる要件としては、例えば、揮発し易く、単純な構造で且つ遷移金属含有化合物（具体的には例えば、遷移金属を酸化物、窒化物、酸窒化物、塩化物、カルボニル化合物または遷移金属錯体として含む化合物）の溶解度が高いこと等を挙げることができる。低温で揮発する単純構造の主な溶媒の室温状態における遷移金属含有化合物の溶解度の高いものとしては、例えば、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、ヘキサン、イソプロパノール、エタノール、メタノール等を挙げることができる。基本的には溶解する溶媒であれば担持はできるが、溶解度が低い場合には希薄溶液となるため、工程上、費用がかかることになる。また、本発明においては、遷移金属含有化合物を予め上記溶媒に溶解させて、これを前工程によって得られた触媒担体に添加してもよい。

【0066】

また必要に応じて、前記触媒担体の酸化物化と、担持された前記活性種の金属化とを実質的に同時に行うために、真空中、減圧下、例えば、水素、一酸化炭素、アンモニア等の還元性ガス雰囲気下、および/または、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気下で、熱処理（温度としては、例えば、100～700）を行うとよい。好ましくは、還元雰囲気中で加熱して、前記遷移金属含有化合物に含まれる遷移金属化合物を還元するか、また前記遷移金属含有化合物を真空中で加熱して、前記遷移金属含有化合物

10

20

30

40

50

に含まれる遷移金属化合物を熱分解することにより触媒担体に遷移金属がナノ金属粒子として担持した遷移金属担持物を得ることがよい。

【0067】

当該熱処理は、回転炉、固定炉、管状炉、トンネル炉、マッフル炉、流動焼成炉等の焼成炉を用いて行えばよい。成型体を崩さないようにする観点から、固定炉を用いることが好ましい。このような熱処理を行うことにより、より均一且つより微細に分散した状態（嵩密度としては、例えば、 $0.6 \sim 0.85 \text{ kg/L}$ ）で前記活性種を前記触媒担体に担持させることができる。したがって、触媒担体に活性種が埋没することを効果的に抑制し、触媒の表面に露出した活性種を確保できるため、一層高い活性を有する遷移金属担持物をより優れた触媒として得ることが可能となろう。水素雰囲気下で行う場合には、水素の圧力としては、例えば、 $0.01 \sim 0.5 \text{ MPa}$ を上げることができる。好ましくは、 0.1 MPa を上げることができる。このような熱処理により、化学的、熱的に安定で、高い触媒活性を有する触媒が得られる。

10

因みに、熱処理工程を真空中または減圧下で行うのは、熱処理工程における触媒焼成において、縮合等により発生する物質や溶媒が気化し易いため、触媒担体の還元に伴う結晶成長を抑制できることが考えられる。当該熱処理工程では、減圧下で行われることが好ましく、上記の効果をもより発揮させるためには、真空下で行うことがより好ましい。

【0068】

遷移金属担持物の結晶構造は、焼成温度と焼成時間との積の影響を受けるため、焼成温度と焼成時間とを適切に設定することが好ましい。焼成温度としては、例えば、 $100 \sim 700$ を上げることができる。好ましくは、 $300 \sim 600$ を上げることができる。また、焼成時間としては、例えば、 $3 \sim 48$ 時間を上げることができる。好ましくは、 $3 \sim 24$ 時間を上げることができる。より好ましくは、 $1 \sim 5$ 時間を上げることができる。

20

【0069】

遷移金属担持物を成型する際には、少量のバインダー添加することにより、賦形性と強度に優れた成型体を得ることがよい。尚、成型は、熱処理工程前に賦形されてもよく、熱処理工程後に賦形されてもよい。

このような遷移金属担持物は、打錠成型、押し出し成型、転動造粒法や噴霧乾燥法等によって、賦形して実用に供される。成型体の形状は、特に限定されないが、例えば、球状、円柱状、リング（円筒状）、星形状の形状が挙げられる。このなかでも、成型触媒の圧壊強度の高い円柱状、リング状が好ましい。

30

実用的な強度を得る為には、例えば、セルローズ誘導体、グラファイト、タルク、無機ファイバー、シリカやアルミナ等をバインダーとして20重量%以上、好ましくは50重量%程度を使用すればよい。しかしながら、バインダーの添加によって触媒量が相対的に減少する為、所望の反応成績を維持するのに触媒充填量が増加する。従って、最小限の添加量で実用的な触媒強度を与えるバインダーが望ましい。

【0070】

尚、このようにして得られる成型体の圧壊強度としては、例えば、 $6.5 \sim 9.5 \text{ kgf}$ を上げることができる。好ましくは、 $7.0 \sim 9.0 \text{ kgf}$ を上げることができる。より好ましくは、 $7.0 \sim 8.0 \text{ kgf}$ を上げることができる。成型体の圧壊強度が 6.5 kgf 以上であることにより、固定床反応器への充填時や運転中に割れや欠けが発生することを抑制できる。また、成型体の圧壊強度が 9.5 kgf 以下であることにより、反応初期の収率（初期収率）がより向上する。

40

【0071】

触媒反応としては、例えば、水素化脱硫、水素化（hydrogenation）等の水素化処理（hydroprocessing）、例えば、プレリフォーミング、接触スチームリフォーミング、オートサーマルリフォーミング、二次リフォーミング及び鉄の直接還元で使用されるリフォーミングプロセス等のスチームリフォーミング、接触部分酸化、例えば、等温シフト、サワーシフト、低温シフト、中間温度シフト（intermediate temperature shift）、中温シフト（medium temperature shift）及び高温シフト反応等の水性ガスシフト、フィッシャー・

50

トロプシュ反応によるメタン化合成、メタノール合成、アンモニア合成、アンモニア酸化、亜酸化窒素分解反応、内燃機関又は発電所排気ガスの選択的酸化還元反応から選択されるものを挙げるができる。

このような触媒反応に用いる際には、さらに、触媒活性化の促進剤を、活性向上に必要な量で担持させてもよい。担持方法としては、例えば、遷移金属含有化合物に、促進剤の溶液を加え、これを、例えば、50～120 に加熱、攪拌しながら乾燥する方法を挙げることができる。促進剤の添加量としては、遷移金属に対して、例えば、1～50倍のモル量を挙げることができる。好ましくは、10倍のモル量を挙げることができる。より好ましくは、5倍のモル量、または、3倍のモル量を挙げることができる。

【0072】

本発明の遷移金属担持物をアンモニア合成用触媒として用いる場合には、アンモニア合成反応は、例えば、以下のように行えばよい。

水素と窒素とを含有するガスを原料として水素と窒素とを反応させるために、前記アンモニア合成用触媒を反応器内の触媒充填層に充填した後、該触媒充填層に存在する触媒層の上で原料ガスを反応させることによりアンモニアを合成する。

アンモニア合成反応の代表的形態では、従来のハーバー・ボッシュ法と同じく、窒素と水素との混合気体を加熱加圧下で直接反応させ、 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ で示される反応により生成したアンモニアを冷却又は水で吸収して分離すればよい。

窒素ガス及び水素ガスは、反応器内に設置した触媒充填層に存在する触媒層に接触するように供給する。尚、窒素及び水素ガスを供給する前に、該触媒層の表面を水素ガス又は水素と窒素との混合ガスで還元処理を行うことにより、該触媒層の表面（すなわち、触媒の表面）に付着している酸化物等を除去しておくことが好ましい。

【0073】

反応器は、バッチ式反応容器、閉鎖循環系反応装置、流通系反応装置のいずれでもかまわないが、実用的な観点からは流通系反応装置を好ましく挙げることができる。

【0074】

アンモニア合成反応は、できるだけ水分を含有しない雰囲気、すなわち、水蒸気分圧0.1kPa程度以下の雰囲気である乾燥窒素及び水素中で行うことがよい。

原料となる窒素と水素との混合ガスの雰囲気下で、触媒としての本発明の遷移金属担持物を加熱することによって、アンモニアを合成する。

アンモニア合成反応において、窒素と水素との混合モル比としては、約1/10～1/1となる条件で行うことがよい。反応温度としては、例えば、室温～500 未満を好ましく挙げることができる。より好ましくは、300～350 が挙げられる。尚、反応温度が低いほど反応平衡は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と同時に、該反応平衡をアンモニア生成に有利なようにするには、反応温度は前記範囲であることが好ましい。

【0075】

アンモニア合成反応において、窒素と水素との混合ガスの反応圧力は特に限定されないが、好ましくは10kPa～20MPa、より好ましくは10kPa～5MPaを挙げることができる。尚、反応圧力は実用的な利用を考えると、大気圧から加圧条件であることが好ましく、100kPa～1.5MPa程度であることがより好ましい。

【0076】

得られたアンモニアを含むガスは、必要に応じて、アンモニアのみを公知の方法で分離しても良い。さらに、残ったガスのうち原料ガスをさらに分離し、再度原料ガスとして利用するリサイクル過程を含めてもよい。

【0077】

本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物に含まれるランタノイドの酸水素化物は、前述のように、式(2)で示される化合物であってもよいが、本発明のアンモニアの製造方法を実施する過程において、本発明のランタノイド酸水素化物における各元素の組成比は、該式(2)におけるxの値とyの値とが常に一定の値であってもよいが、それら

10

20

30

40

50

の範囲内で変化してもよい。

【実施例】

【0078】

以下、実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明する。

【0079】

(BET比表面積測定)

以下の実施例及び比較例のBET比表面積の測定は、液体窒素温度での吸着・室温での脱離をパルス測定する簡易測定(BET1点法)で行った。分析条件は以下の通りである。

[測定条件]

装置：マイクロトラックベル社製 BELCAT II

吸着ガス：窒素 10体積% (ヘリウムガスで希釈)

BET 1点法

【0080】

(X線回折測定)

放射光施設(SPring 8、BL02B2ビームライン)のDebye Scherrerカメラを用いて室温でX線回折データを得た。

【0081】

<電子又はヒドリドイオン吸放出材料>

[実施例1]

窒素雰囲気下で Ce_2O_3 0.001 molおよび CaH_2 0.003 molを混合し、これをペレット化した後、内径10 mm、長さ200 mmの石英ガラス管に該ペレット化混合物を真空封入した(5×10^{-1} MPa未満)。

得られた石英ガラス管(該ペレット化混合物入り)を650℃で20時間加熱した。加熱処理後、該石英ガラス管から加熱された混合物を窒素雰囲気下で取り出し、これを約200 mLの NH_4Cl 飽和メタノール溶液で洗浄することにより、 CaO および未反応の CaH_2 を除去した。残る粉末を吸引濾過で回収し、回収された粉末を窒素雰囲気下で乾燥させることにより、 $Ce(HO)$ で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出材料(即ち、 $Ce(HO)$ で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物)を得た。

【0082】

[実施例2~10]

実施例2~10においては、原料である Ce_2O_3 に代えて、それぞれ Pr_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 を用いたこと以外は実施例1と同様の操作により、それぞれ $Pr(HO)$ 、 $Sm(HO)$ 、 $Gd(HO)$ 、 $Tb(HO)$ 、 $Dy(HO)$ 、 $Ho(HO)$ 、 $Er(HO)$ 、 $La(HO)$ 、 $Nd(HO)$ で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出材料(即ち、 $Ln(HO)$ で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物)を得た。

【0083】

実施例1~8で得られた電子又はヒドリドイオン吸放出材料を分析試料として、前記のX線回折分析を行った。得られたX線回折パターンを図1に示す。図1は、上から順に実施例1から実施例8で得られた電子又はヒドリドイオン吸放出材料(即ち、ランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物)において得られたX線回折パターンである。図1より、実施例1~8で得られた電子又はヒドリドイオン吸放出材料(即ち、ランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物)が、それぞれ $Ce(HO)$ 、 $Pr(HO)$ 、 $Sm(HO)$ 、 $Gd(HO)$ 、 $Tb(HO)$ 、 $Dy(HO)$ 、 $Ho(HO)$ 、 $Er(HO)$ で示されるランタノイド酸水素化物からなることが確認された。

【0084】

10

20

30

40

50

さらに、Ce (HO)、Pr (HO) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出材料 (即ち、Ce (HO)、Pr (HO) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物) のX線回折パターンでは、(101) のピークが現れていることから、Ce (HO)、Pr (HO) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出材料 (即ち、Ce (HO)、Pr (HO) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物) においては、水素原子および酸素原子が規則性をもって配列されていることが確認される。

一方、Sm (HO)、Gd (HO)、Tb (HO)、Dy (HO)、Ho (HO)、Er (HO) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出材料 (即ち、Sm (HO)、Gd (HO)、Tb (HO)、Dy (HO)、Ho (HO)、Er (HO) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物) のX線回折パターンでは、(101) のピークが現れていないことから、Sm (HO)、Gd (HO)、Tb (HO)、Dy (HO)、Ho (HO)、Er (HO) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出材料 (即ち、Sm (HO)、Gd (HO)、Tb (HO)、Dy (HO)、Ho (HO)、Er (HO) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物) においては水素原子および酸素原子が規則性をもたずに配列されていることが確認される。

【0085】

図2は、本発明で用いられるランタノイド酸水素化物の結晶構造中の原子配列を示す図である。図2中の左側の2つの図は、本発明で用いられるランタノイド酸水素化物の結晶構造全体におけるランタノイド原子(Ln)、水素原子(H)および酸素原子(O)の原子配置を示す図である。図2中の右側の2つの図は、本発明で用いられるランタノイド酸水素化物の結晶構造全体に含まれるランタノイド原子(Ln)、水素原子(H)および酸素原子(O)の結合様式を示す図である。

【0086】

図1における解析より、Ce (HO)、Pr (HO) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出材料 (即ち、Ce (HO)、Pr (HO) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物) は、図2中の上側の2つの図に示した結晶構造を有することが推測される。この結晶構造では、水素原子(H)および酸素原子(O)の位置が固定されており、図2中の上側の右図に示されるように、水素原子(H)および酸素原子(O)の存在位置が完全に分離されていて、水素原子(H)の存在位置と酸素原子(O)の存在位置とが交互に繰り返されていると考えられる。

【0087】

一方、Sm (HO)、Gd (HO)、Tb (HO)、Dy (HO)、Ho (HO)、Er (HO) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出材料 (即ち、Sm (HO)、Gd (HO)、Tb (HO)、Dy (HO)、Ho (HO)、Er (HO) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物) は図2中の下側の2つの図に示した結晶構造を有することが推測される。この結晶構造では、ランタノイド原子(Ln)と結合する水素原子(H)および酸素原子(O)は構造中に固溶化されており、水素原子(H)および酸素原子(O)の位置は固定されておらず、水素原子(H)および酸素原子(O)の存在位置が分離されていないで、水素原子(H)および酸素原子(O)が構造中に規則的に存在するのではなく、図2中の下側の右図の「H/O」と記した位置に50%ずつの確率でそれぞれランダムに存在していると考えられる。

【0088】

以上の考察より、ランタノイド元素のうち原子番号57~60の元素であるLa、Ce、PrおよびNdの酸水素化物は、図2中の上側に示すHO分離型の構造を有し、原子番号61~71の元素であるPm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Y

bおよびLuの酸水素化物は、図2中の下側に示すHO固溶型の構造を有するものと推測される。

【0089】

<遷移金属担持物>

[実施例11]

実施例3で得られたSm(HO)で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出材料(即ち、Sm(HO)で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物)をアルミナボールと共に、窒素ガスで充填したアルミナ製ポットに入れた後、遊星型ボールミル(フリッチ社製P-5)を用いて、該材料を240rpmにて12時間粉碎した。得られた電子又はヒドリドイオン吸放出材料(即ち、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物)の粉末のBET比表面積は、7.67m²/gであった。

10

【0090】

窒素雰囲気下で、Ru₃(CO)₁₂ 0.01gを約60mLのヘキサンに溶かして得られた溶液に前記粉末0.5gを分散した後、得られた分散物を約30分間攪拌しながら混合した。得られた混合物から減圧下で溶媒を除去することにより、担持物前駆体の粉末を得た。得られた粉末を内径10mm、長さ200mmのガラス管に真空封入した(5×10⁴MPa未満)後、得られたガラス管(該粉末入り)を390℃で3時間加熱することにより、RuをSm(HO)で示されるランタノイド酸水素化物に担持させた遷移金属担持物(Ru/SmHO)の粉末を得た。得られた遷移金属担持物におけるRuの担持量は、触媒担体であるSm(HO)で示されるランタノイド酸水素化物に対して0.8質量%であった。その後、得られた遷移金属担持物は窒素雰囲気下で保存した。

20

【0091】

[実施例12]

実施例4で得られたGd(HO)で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出材料(即ち、Gd(HO)で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物)をアルミナボールと共に、窒素ガスで充填したアルミナ製ポットに入れた後、遊星型ボールミル(フリッチ社製P-5)を用いて、該材料を240rpmにて12時間粉碎した。得られた電子又はヒドリドイオン吸放出材料(即ち、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物)の粉末のBET比表面積は7.67m²/gであった。

30

【0092】

窒素雰囲気下で、Ru₃(CO)₁₂ 0.01gを約60mLのヘキサンに溶かして得られた溶液に前記粉末0.5gを分散した後、得られた分散物を約30分間攪拌しながら混合した。得られた混合物から減圧下で溶媒を除去することにより、担持物前駆体の粉末を得た。得られた粉末を内径10mm、長さ200mmのガラス管に真空封入した(5×10⁴MPa未満)後、得られたガラス管(該粉末入り)を390℃で3時間加熱することにより、RuをGd(HO)で示されるランタノイド酸水素化物に担持させた遷移金属担持物(Ru/GdHO)の粉末を得た。得られた遷移金属担持物におけるRuの担持量は、触媒担体であるGd(HO)で示されるランタノイド酸水素化物に対し0.8質量%であった。その後、得られた遷移金属担持物は窒素雰囲気下で保存した。

40

【0093】

[実施例13~19]

実施例13~19においては、Sm(HO)で示されるランタノイド酸水素化物に代えて、それぞれ実施例1, 2, 6~10で得られたCe(HO)、Pr(HO)、Dy(HO)、Ho(HO)、Er(HO)、La(HO)、Nd(HO)で示されるランタノイド酸水素化物を用いたこと以外は実施例11と同様の操作により、それぞれの遷移金属担持物(Ru/CeHO)、(Ru/PrHO)、(Ru/DyHO)、(Ru/HoHO)、(Ru/ErHO)、(Ru/LaHO)、(Ru/NdHO)の粉末を得た。

実施例13~19において、得られた電子又はヒドリドイオン吸放出材料(即ち、得ら

50

れた電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物)の粉末のBET比表面積および他物性を表1に示した。また、遷移金属担持物におけるRuの担持量は、触媒担体に対して、いずれも0.8質量%であった。

【0094】

【表1】

	遷移金属担持物	BET比表面積 (m^2/g)	Ru担持量(名目) (質量%)	Ru担持量(実質) (質量%)	Ru分散 (%)	Ru粒子径 (nm)
実施例11	Ru/SmHO	11.0	1.0	0.8	4.7	28.4
実施例12	Ru/GdHO	12.0	1.0	0.8	13.9	9.7
実施例13	Ru/CeHO	22.1	1.0	0.8	22.7	5.9
実施例14	Ru/PrHO	14.0	1.0	0.8	12.4	39.5
実施例15	Ru/DyHO	5.8	1.0	0.8	21.1	6.4
実施例16	Ru/HoHO	5.5	1.0	0.8	25.8	5.2
実施例17	Ru/ErHO	26.3	1.0	0.8	19.2	7.0
実施例18	Ru/LaHO	16.4	1.0	0.8	14.9	9.0
実施例19	Ru/NdHO	3.6	1.0	0.8	5.2	25.6

【0095】

その後、得られた遷移金属担持物は窒素雰囲気下で保存した。

【0096】

[比較例1]

窒素雰囲気下で、MgO粉末を $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ のTHF溶液に分散した後、得られた分散物を3時間攪拌しながら混合した。得られた混合物から、減圧下で溶媒を除去することにより、担持物前駆体の粉末を得た。得られた粉末を内径10mm、長さ200mmのガラス管に真空封入した(5×10⁴MPa未満)後、得られたガラス管(該粉末入り)を390℃で3時間加熱することにより、RuをMgOに担持させた遷移金属担持物(Ru/MgO)の粉末を得た。得られた遷移金属担持物におけるRuの担持量は、触媒担体であるMgOに対して1.0質量%であった。

さらに、前記遷移金属担持物(Ru/MgO)を Cs_2CO_3 のエタノール溶液に含浸させた後、前記遷移金属担持物に含浸された Cs_2CO_3 を熱分解することにより、Ru-Cs/MgO(Ru/Cs=1)を得た。

【0097】

<アンモニア合成用触媒>

[実施例20]

実施例11で得られたRuをSm(HO)で示されるランタノイド酸水素化物に担持させた遷移金属担持物(Ru/SmHO)をアンモニア合成用触媒として用いて、アンモニア合成を行った。

アンモニア合成用触媒である前記遷移金属担持物0.1gを石英ウール上に支持した後、これを3/8"ステンレス管を用いた反応管に詰めた。次いで、前記触媒を有する反応管に水素ガスを400℃にて90mL/minの速度で2時間流通した。

【0098】

次に、高純度窒素、水素及び内部標準用のアルゴンからなる混合ガス($\text{N}_2:\text{H}_2:\text{Ar}=22.5:67.5:10$ (体積比))を、前記反応管に流通速度100mL/minで流通した。このときの反応温度は400℃であり、反応圧力はゲージ圧で5MPa、1MPaおよび0.1MPaとした。

生成したアンモニアを水トラップで捕集し、これをアンモニア選択電極(堀場製作所製、X5002A)で定量した。

【0099】

[実施例21~28]

実施例11で得られたRuをSm(HO)で示されるランタノイド酸水素化物に担持さ

20

30

40

50

せてなる遷移金属担持物 (Ru/SmHO) に替えて、それぞれ実施例 12 ~ 19 で得られた遷移金属担持物 (Ru/GdHO)、(Ru/CeHO)、(Ru/PrHO)、(Ru/DyHO)、(Ru/HoHO)、(Ru/ErHO)、(Ru/LaHO)、(Ru/NdHO) を用いたこと以外は実施例 20 と同じ条件でアンモニア合成を行った。

【0100】

[比較例 2]

実施例 11 で得られた Ru を Sm (HO) で示されるランタノイド酸水素化物に担持させた遷移金属担持物 (Ru/SmHO) に代えて、比較例 1 で得られた Ru - Cs / MgO (MgO に対する Ru の担持量: 1.0 質量%) を用いたこと以外は実施例 20 と同じ条件でアンモニア合成を行った。因みに、Ru - Cs / MgO は、従来アンモニア合成活性が高いと報告されている触媒である。

10

実施例 20、21 および比較例 2 で用いたアンモニア合成用触媒が有するアンモニア合成活性を図 3 に示す。

以上、実施例および比較例の結果を表 2 に示す。

【0101】

【表 2】

	遷移金属担持物	触媒活性		
		(mmol · g ⁻¹ · h ⁻¹)	(mmol · g ⁻¹ · h ⁻¹)	(mmol · g ⁻¹ · h ⁻¹)
		5 MPa	1 MPa	0.1 MPa
実施例20	Ru/SmHO	63	45	18
実施例21	Ru/GdHO	160	63	22
実施例22	Ru/CeHO	23	19	7
実施例23	Ru/PrHO	74	36	11
実施例24	Ru/DyHO	17.5	7.4	2
実施例25	Ru/HoHO	10	14	5.5
実施例26	Ru/ErHO	54	34	4.7
実施例27	Ru/LaHO	45	32	15
実施例28	Ru/NdHO	16	15	4.5
比較例2	Ru-Cs/MgO	2.7	ND*	ND*
* ND: not detected				

【0102】

[実施例 29]

ランタン酸化物 (La₂O₃) の粉末 0.174 g とランタン水素化物 (LaH_{2.5}) の粉末 0.0759 g とを混合し、得られた混合物の粉末試料を死容積が発生しないようにステンレス製の管状容器 (4 mm x 7 mm) に詰め込んだ後 (すなわち、ガス不存在下において)、該容器を加熱機能付きアンビルプレス装置 (CTファクトリー社製) にセットして、機械的に 3 GPa に加圧したのち (因みに、75 分間かけて加圧した)、900 で 1 時間加熱した (因みに、60 分間かけて脱圧した)。このようにして高圧加熱処理が施されて得られた反応物を該容器から窒素雰囲気下で取り出すことにより、ランタン酸水素化物 (La (HO)) を得た。

40

ついで、得られたランタン酸水素化物を X 線回折分析法により測定し、得られたデータを解析した。その結果、その結晶構造は P b C l 2 型構造 (P n m a) であることが分かった。

同様に、圧力を 3 GPa から 5 GPa に変更すること以外は上記と同様な操作により得られたランタン酸水素化物についても、上記と同様な方法を用いて結晶構造を解析した結果、その結晶構造は F e 2 P 型構造 (P 6 2 m) であることが分かった。

【0103】

[実施例 30]

50

実施例 29 において 3 G P a 圧力条件で得られた L a (H O) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出材料 (即ち、 L a (H O) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物) をアルミナボールと共に、窒素ガスで充填したアルミナ製ポットに入れた後、遊星型ボールミル (フリッチ社製 P - 5) を用いて、該材料を 2 4 0 r p m にて 1 2 時間粉碎した。得られた電子又はヒドリドイオン吸放出材料 (即ち、電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物) の粉末の B E T 比表面積は、 1 . 6 m² / g であった。

窒素雰囲気下で、 R u₃ (C O)₁₂ 0 . 0 1 g を約 6 0 m L のヘキサンに溶かして得られた溶液に前記粉末 0 . 5 g を分散した後、得られた分散物を約 3 0 分間攪拌しながら混合した。得られた混合物から減圧下で溶媒を除去することにより、担持物前駆体の粉末を得た。得られた粉末を内径 1 0 m m 、長さ 2 0 0 m m の石英ガラス管に真空封入した (5 × 1 0⁴ M P a 未満) 後、得られた石英ガラス管 (該粉末入り) を 3 9 0 ° で 3 時間加熱することにより、 R u を L a (H O) で示されるランタノイド酸水素化物に担持させた遷移金属担持物 (R u / L a O H) の粉末を得た。得られた遷移金属担持物における R u の担持量は、触媒担体である L a (H O) で示されるランタノイド酸水素化物に対して 1 質量 % であった。その後、得られた遷移金属担持物は窒素雰囲気下で保存した。

10

【 0 1 0 4 】

[実施例 3 1]

実施例 30 で得られた遷移金属担持物 (以下、 R u / L a H O h p) を用いて、実施例 20 と同様な条件に準じた反応条件でアンモニア合成 (反応温度 : 4 0 0 ° 、原料ガスの流通速度 : 1 0 0 m L / m i n 、触媒量 : 0 . 1 g 、 R u 担持量 : 1 重量 %) を行った。反応圧力はゲージ圧で 1 M P a および 0 . 1 M P a とした。

20

【 0 1 0 5 】

[実施例 3 2]

実施例 9 で得られた L a (H O) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出材料 (即ち、 L a (H O) で示されるランタノイド酸水素化物からなる電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物) に実施例 30 と同様な操作により R u を担持してなる遷移金属担持物 (以下、 R u / L a H O s s) を用いて、実施例 31 と同様な条件に準じた反応条件でアンモニア合成を行った。

30

【 0 1 0 6 】

[比較例 3]

文献 (Sato, K. et al., Chem. Sci., 2017, 8, 674-679) に記載される遷移金属担持物 (R u / P r₂O₃) を用いて、実施例 31 と同様な条件に準じた反応条件でアンモニア合成を行った。反応圧力はゲージ圧で 0 . 1 M P a とした。

【 0 1 0 7 】

[比較例 4]

遷移金属担持物 (R u / G d₂O₃) を用いて、実施例 31 と同様な条件に準じた反応条件でアンモニア合成を行った。反応圧力はゲージ圧で 1 M P a とした。

実施例 31、32 および比較例 3、4 におけるアンモニア合成用触媒が有するアンモニア合成活性を図 5 および 6、ならびに表 3 に示す。

40

【 0 1 0 8 】

【表 3】

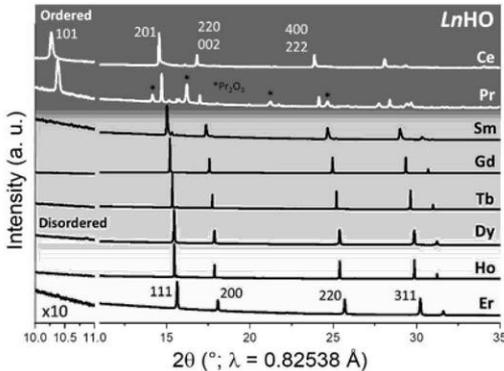
	遷移金属担持物	触媒活性 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	
		0.1MPa	1MPa
実施例 3 1	Ru/LaHO-hp	7.5	21
実施例 3 2	Ru/LaHO-ss	14	31
比較例 3	Ru/Pr ₂ O ₃	3.6	—
比較例 4	Ru/Gd ₂ O ₃	—	18

【産業上の利用可能性】

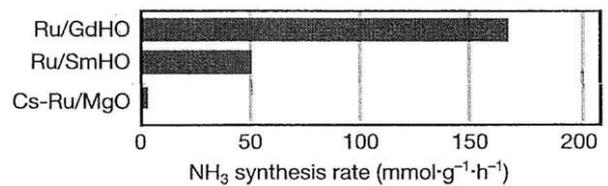
【0109】

本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出材料あるいは電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物は、ランタノイド酸水素化物を用いた材料あるいは少なくとも1種のランタノイド酸水素化物を含む組成物であり、従来のヒドリド含有化合物より高い電子又はヒドリドイオン吸放出能力を有することから、この特性を利用して多様な用途に用いることが期待できる。例えば、本発明の電子又はヒドリドイオン吸放出材料あるいは電子又はヒドリドイオン吸放出性組成物は、これに遷移金属を担持させることにより優れたアンモニア合成活性を有する触媒等の触媒として有効に利用することができる。

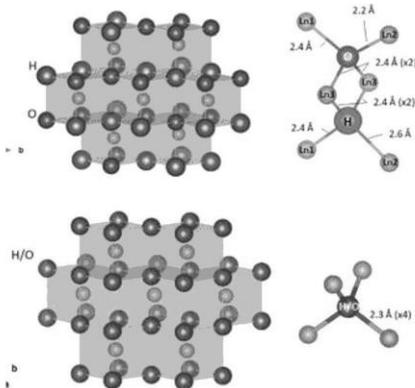
【図 1】



【図 3】

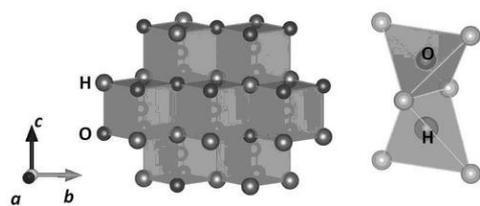


【図 2】

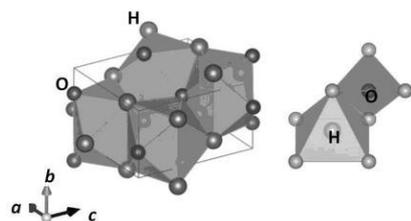


【 図 4 】

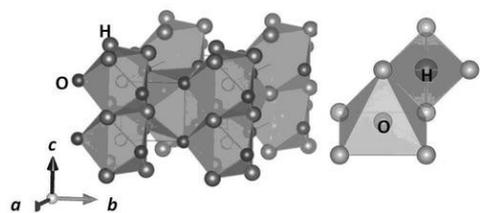
(a)



(b)

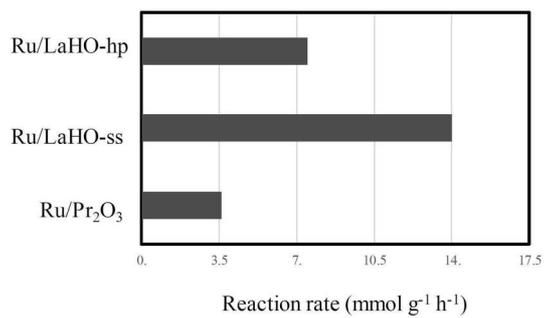


(c)



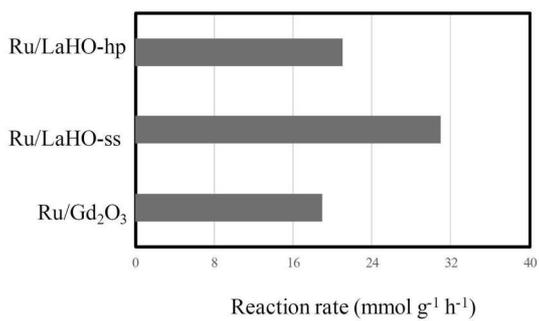
【 図 5 】

0.1 MPa



【 図 6 】

1 MPa



フロントページの続き

(72)発明者 ブルー チポー

京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院内

審査官 磯部 香

(56)参考文献 欧州特許出願公開第00273575 (EP, A2)

国際公開第2017/082265 (WO, A1)

福井慧賀他, 中温域における $\text{LaHxO}(3x)/2$ の高ヒドリドイオン伝導, 公益社団法人日本セラミックス協会 2018年年会 講演予稿集, 2018年03月01日, 2F04

WIDEROE, M. ET AL., NdHO , a novel oxyhydride, JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, 2011年05月25日, vol. 184, pages 1890-1894

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F 17/235

B01J 23/63

C01F 17/224

C01F 17/229

CAPLUS/REGISTRY (STN)

JSTPLUS (JDREAMIII)

JST7580 (JDREAMIII)

JSTCHINA (JDREAMIII)