

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7285024号
(P7285024)

(45)発行日 令和5年6月1日(2023.6.1)

(24)登録日 令和5年5月24日(2023.5.24)

(51)Int. Cl.

F I

C 0 1 F 17/30 (2020.01)

C 0 1 F 17/30

C 0 1 C 1/04 (2006.01)

C 0 1 C 1/04

E

B 0 1 J 23/63 (2006.01)

B 0 1 J 23/63

M

B 0 1 J 23/83 (2006.01)

B 0 1 J 23/83

M

B 0 1 J 23/58 (2006.01)

B 0 1 J 23/58

M

請求項の数 16 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-530639(P2021-530639)

(86)(22)出願日 令和2年7月1日(2020.7.1)

(86)国際出願番号 PCT/JP2020/025765

(87)国際公開番号 W02021/006136

(87)国際公開日 令和3年1月14日(2021.1.14)

審査請求日 令和3年10月1日(2021.10.1)

(31)優先権主張番号 特願2019-127224(P2019-127224)

(32)優先日 令和1年7月8日(2019.7.8)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(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

(74)代理人 100149548

弁理士 松沼 泰史

(74)代理人 100163496

弁理士 荒 則彦

(74)代理人 100161207

弁理士 西澤 和純

(74)代理人 100147267

弁理士 大槻 真紀子

(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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属酸水素化物の製造方法、金属酸水素化物、及びそれを用いたアンモニア合成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

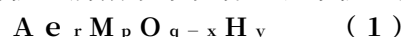
酸化物と金属水素化物とを水素雰囲気下で反応させて金属酸水素化物を製造する方法であって、

前記酸化物に構成する非酸素元素が、1種類の非酸素元素のみからなり、

前記酸化物が、 M_mO_n (M が非酸素元素であり、 m が1又は2であり； n が2又は3で表わされる数を表す)であり、 M_mO_n は Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 LnO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 及び Al_2O_3 からなる群から選択される1種であり、

前記金属水素化物が、 AeH_2 ($Ae:Mg$ 、 Ca 、 Ba 、 Sr からなる群から選択される1種のアルカリ土類金属)であり、

前記金属酸水素化物が、下記一般式(1)で表わされる金属酸水素化物であり、



(前記一般式(1)において、 Ae が Mg 、 Ca 、 Ba 、及び Sr からなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属であり； M が Sc 、 Y 、 Ln 、 Zr 、 Ti 、 Si 、及び Al からなる群から選択される1種の非酸素元素であり； r が1又は2であり； p が1又は2であり； q が3又は4であり； x が、 $0.1 \leq x \leq 3.0$ で表わされる数を表し； y が、 $0.2 \leq y \leq 3.0$ で表わされる数を表す。)

前記反応の圧力条件が $0.1 \sim 0.9$ MPaであり、

前記反応の温度が、 $500 \sim 1000$ °Cである

ことを特徴とする製造方法。

【請求項 2】

前記酸化物と前記金属水素化物とを混合して混合物を得る混合工程と、
前記混合物を水素雰囲気、 $0.1 \sim 0.9 \text{ MPa}$ の圧力と $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で加熱する加熱工程と、
を有する請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記混合工程の前に、前記酸化物を脱水処理する前処理工程をさらに含む請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記金属水素化物が、 BaH_2 であり、
前記一般式 (1) において、 Ae が Ba である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

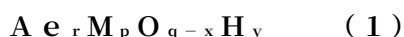
10

【請求項 5】

前記酸化物と前記金属水素化物との仕込みモル比が、 $p : 0.5r \sim p : 2.5r$ である請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

下記一般式 (1) で表わされる金属酸水素化物。



(前記一般式 (1) において、 Ae が Mg 、 Ca 、 Ba 、及び Sr からなる群から選択される少なくとも 1 種のアルカリ土類金属であり； M が Sc 、 Y 、 Ln 、 Zr 、 Ti 、 Si 、及び Al からなる群から選択される 1 種の非酸素元素であり； r が 1 又は 2 であり； p が 1 又は 2 であり； q が 3 又は 4 であり； x が、 $0.1 \leq x \leq 3.0$ で表わされる数を表し； y が、 $0.2 \leq y \leq 3.0$ で表わされる数を表す。但し、 M は Ti である場合には、 Ae が Ba 、 Ca 又は Sr ではなく、かつ M は Sc である場合には、 Ae が Ba ではない。)

20

【請求項 7】

前記一般式 (1) において、 M が Y 、 Ln 、 Zr 、 Si 、及び Al からなる群から選択される 1 種の非酸素元素である請求項 6 に記載の金属酸水素化物。

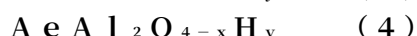
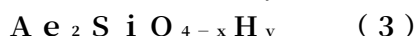
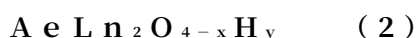
【請求項 8】

前記一般式 (1) において、 Ae が Ba である請求項 6 または請求項 7 に記載の金属酸水素化物。

30

【請求項 9】

下記一般式 (2)～(6) の何れか 1 つで表わされる請求項 6 に記載の金属酸水素化物。



(前記一般式 (2)～(6) において、 Ae 、 x 、 y が前記一般式 (1) における Ae 、 x 、 y と同じものを示す。但し、前記一般式 (5) において、 Ae が Ba 、 Ca 又は Sr ではない。)

40

【請求項 10】

担体に遷移金属を担持した金属担持物であって、
前記担体が、請求項 6～9 のいずれか 1 項に記載の金属酸水素化物を含む組成物であることを特徴とする金属担持物。

【請求項 11】

前記遷移金属の担持量が、前記担体 100 質量部に対して 0.01 質量部以上、50 質量部以下である請求項 10 に記載の金属担持物。

【請求項 12】

50

前記遷移金属が、Ru、CoおよびFeからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項10に記載の金属担持物。

【請求項13】

請求項10に記載の金属担持物からなる担持金属触媒。

【請求項14】

請求項10に記載の金属担持物からなるアンモニア合成用触媒。

【請求項15】

請求項6～9のいずれか1項に記載の金属酸水素化物を含む組成物であることを特徴とするアンモニア合成用触媒。

【請求項16】

請求項13に記載の担持金属触媒の存在下、窒素と水素とを反応させることを特徴とするアンモニア合成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属酸水素化物の製造方法、金属酸水素化物、及びそれを用いたアンモニア合成方法に関する。

本願は、2019年7月8日に、日本国に出願された特願2019-127224号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

骨格中にヒドリドイオン (H^- イオン) を有する酸水素化物 (oxyhydride) の中には、超伝導特性を示す $LaFeAs(O_{1-x}H_x)$ やヒドリドイオン伝導性を示す $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ 等も報告されており、 H^- イオンを含む物質が注目を集めている。近年、 $BaTiO_{3-x}H_x$ 、 $SrTiO_{3-x}H_x$ 、 $CaTiO_{3-x}H_x$ 、 $LnHO$ ($Ln=Ga, Sm$) などの酸水素化物とRuなどの金属ナノ粒子とを組み合わせた触媒が高いアンモニア合成活性を示すことが報告されている (非特許文献1～3)。

【0003】

一方、 $BaLn_2O_4$ ($Ln=lanthanide$) 単結晶の合成方法などが報告されている (例えば非特許文献4)

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】 Kageyama, et al. J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, Pages 18240-18246.

【非特許文献2】 Kageyama, et al. Adv. Energy Mater 2018, Pages 1801772.

【非特許文献3】 Kageyama, et al. J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, Pages 11170-11173.

【非特許文献4】 Besara, et al. Progress in Solid State Chemistry, 2014, 42, Pages 23-36.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

非特許文献1～3に開示された酸水素化物は、 H^- イオン由来のユニークな特性から様々な分野で注目される材料であるが、合成方法が複雑であるために、合成されている種類もまだ多くない。非特許文献4には、 $BaLn_2O_4$ の磁気特性に関する記載があるが、 $BaLn_2O_4$ の酸素をヒドリドイオン (H^- イオン) で置換した酸水素化物に関する開示はなく、特にその酸水素化物をアンモニア合成用触媒として用いる開示はない。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、常圧に近い反応条件において、短時間で、1種類の非酸素元素のみからなる酸化物と金属水素化物とを反応させて金属酸水素化物を製造する方法を見出し、本発明に至った。

【0007】

すなわち本発明の要旨は、以下のものである。

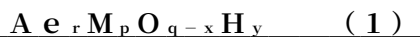
〔1〕 酸化物と金属水素化物とを水素雰囲気下で反応させて金属酸水素化物を製造する方法であって、

前記酸化物に構成する非酸素元素が、1種類の非酸素元素のみからなり、

前記酸化物が、 M_mO_n （Mが非酸素元素であり、mが1又は2であり；nが2又は3で表わされる数を表す）であり、 M_mO_n は Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 LnO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 及び Al_2O_3 からなる群から選択される1種であり、

前記金属水素化物が、 AeH_2 （Ae：Mg、Ca、Ba、Srからなる群から選択される1種のアルカリ土類金属）であり、

前記金属酸水素化物が、下記一般式（1）で表わされる金属酸水素化物であり、



（前記一般式（1）において、AeがMg、Ca、Ba、及びSrからなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属であり；MがSc、Y、Ln、Zr、Ti、Si、及びAlからなる群から選択される1種の非酸素元素であり；rが1又は2であり；pが1又は2であり；qが3又は4であり；xが、 $0.1 \leq x \leq 3.0$ で表わされる数を表し；yが、 $0.2 \leq y \leq 3.0$ で表わされる数を表す。）

前記反応の圧力条件が $0.1 \sim 0.9$ MPaであり、

前記反応の温度が、 $500 \sim 1000$ °Cである

ことを特徴とする製造方法。

〔2〕 前記酸化物と前記金属水素化物とを混合して混合物を得る混合工程と、

前記混合物を水素雰囲気、 $0.1 \sim 0.9$ MPaの圧力と $500 \sim 1000$ °Cの温度で加熱する加熱工程と、

を有する〔1〕に記載の製造方法。

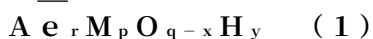
〔3〕 前記混合工程の前に、前記酸化物を脱水処理する前処理工程をさらに含む〔2〕に記載の製造方法。

〔4〕 前記金属水素化物が、 BaH_2 であり、

前記一般式（1）において、AeがBaである〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の製造方法。

〔5〕 前記酸化物と前記金属水素化物との仕込みモル比が、 $p : 0.5r \sim p : 2.5r$ である〔4〕に記載の製造方法。

〔6〕 下記一般式（1）で表わされる金属酸水素化物。



（前記一般式（1）において、AeがMg、Ca、Ba、及びSrからなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属であり；MがSc、Y、Ln、Zr、Ti、Si、及びAlからなる群から選択される1種の非酸素元素であり；rが1又は2であり；pが1又は2であり；qが3又は4であり；xが、 $0.1 \leq x \leq 3.0$ で表わされる数を表し；yが、 $0.2 \leq y \leq 3.0$ で表わされる数を表す。但し、MはTiである場合には、AeがBa、Ca又はSrではなく、かつMはScである場合には、AeがBaではない。）

〔7〕 前記一般式（1）において、MがY、Ln、Zr、Si、及びAlからなる群から選択される1種の非酸素元素である〔6〕に記載の金属酸水素化物。

〔8〕 前記一般式（1）において、AeがBaである〔6〕または〔7〕に記載の金属酸水素化物。

〔9〕 下記一般式（2）～（6）の何れか1つで表わされる〔6〕に記載の金属酸水素

10

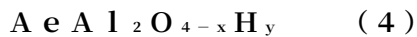
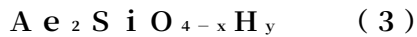
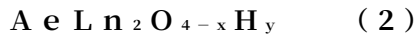
20

30

40

50

化物。



(前記一般式(2)～(6)において、A e、x、yが前記一般式(1)におけるA e、x、yと同じものを示す。但し、前記一般式(5)において、A eがB a、C aまたはS rではない。)

〔10〕担体に遷移金属を担持した金属担持物であって、
前記担体が、〔6〕～〔9〕のいずれか一つに記載の金属酸水素化物を含む組成物である
ことを特徴とする金属担持物。

〔11〕前記遷移金属の担持量が、前記担体100質量部に対して0.01質量部以上、50質量部以下である〔10〕に記載の金属担持物。

〔12〕前記遷移金属が、R u、C oおよびF eからなる群から選ばれる少なくとも一種である〔10〕に記載の金属担持物。

〔13〕〔10〕に記載の金属担持物からなる担持金属触媒。

〔14〕〔10〕に記載の金属担持物からなるアンモニア合成用触媒。

〔15〕〔6〕～〔9〕のいずれかに記載の金属酸水素化物を含む組成物である
ことを特徴とするアンモニア合成用触媒。

〔16〕〔13〕に記載の担持金属触媒の存在下、窒素と水素とを反応させることを特徴とするアンモニア合成方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明の金属酸水素化物の製造方法は、常圧に近い反応条件において、短時間で、金属酸水素化物を製造することができるため、金属酸水素化物の合成法として好適である。従来の金属酸水素化物の合成方法に比較して、常圧に近い反応条件で、金属酸水素化物を合成することができ、生産性およびコストの面からも優れている。

また、得られたB a C e₂O_{4-x}H_yなどの金属酸水素化物は、アンモニア合成用触媒として用いる場合には、低い反応温度かつ低い反応圧力でも高いアンモニア合成活性を有し、かつ合成反応を繰り返しても触媒活性の低下が見られない。そのため、その金属酸水素化物がアンモニア合成用触媒として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の一実施形態の金属酸水素化物を製造する方法を示す図である。

【図2】実施例1、4、5、6で得られた金属酸水素化物B a C e₂O_{4-x}H_y粉末のX R Dの回折パターンである。

【図3】実施例4で得られた金属酸水素化物B a C e₂O_{4-x}H_y粉末の大気・水暴露前後X R Dの回折パターンである。

【図4】実施例1、比較例4、5におけるアンモニア合成速度の反応温度依存性を示すグラフである。

【図5】実施例2、3、7におけるアンモニア合成速度の反応温度依存性を示すグラフである。

【図6】実施例1、4で得られた金属酸水素化物B a C e₂O_{4-x}H_yからの水素の昇温脱離スペクトルである。

【図7】実施例8で得られた金属酸水素化物B a₂S i O_{4-x}H_y粉末のX R Dの回折パターンである。

【図8】実施例8で得られた金属酸水素化物B a₂S i O_{4-x}H_yからの水素の昇温脱離スペクトルである。

10

20

30

40

50

【図 9】実施例 9 で得られた金属酸水素化物 $BaAl_2O_{4-x}H_y$ 粉末の XRD の回折パターンである。

【図 10】実施例 9 で得られた金属酸水素化物 $BaAl_2O_{4-x}H_y$ からの水素の昇温脱離スペクトルである。

【図 11】実施例 10 で得られた金属酸水素化物 $BaTiO_{3-x}H_y$ 粉末の XRD の回折パターンである。

【図 12】実施例 10 で得られた金属酸水素化物 $BaTiO_{3-x}H_y$ からの水素の昇温脱離スペクトルである。

【図 13】実施例 11 で得られた金属酸水素化物 $BaZrO_{3-x}H_y$ 粉末の XRD の回折パターンである。

【図 14】実施例 11 で得られた金属酸水素化物 $BaZrO_{3-x}H_y$ からの水素の昇温脱離スペクトルである。

【図 15】実施例 12 で得られた金属酸水素化物 $SrZrO_{3-x}H_y$ 粉末の XRD の回折パターンである。

【図 16】実施例 12 で得られた金属酸水素化物 $SrZrO_{3-x}H_y$ からの水素の昇温脱離スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明について以下に詳細に説明する。

【0011】

(金属酸水素化物の製造方法)

本発明の金属酸水素化物の製造方法は、酸化物と金属水素化物とを水素雰囲気下で反応させて金属酸水素化物を製造する方法である。前記酸化物に構成する非酸素元素が、1 種類の非酸素元素のみからなる。前記反応の圧力条件が 0.1 ~ 0.9 MPa であり、前記反応の温度が 500 ~ 1000 °C である。

本発明の製造方法で得られる金属酸水素化物は、前記金属水素化物に構成する金属元素と、前記酸化物に構成する前記非酸素元素と、酸素と、水素と、を含み、前記金属元素と前記非酸素元素とは異なる元素であることが好ましい。

また、前記反応の圧力条件が 0.1 ~ 0.4 MPa であることが好ましい。前記反応の温度が 600 ~ 800 °C であることが好ましい。前記反応時間が 0.5 ~ 24 時間であることが好ましい。前記反応時間が 10 ~ 24 時間であることがより好ましい。

本発明の金属酸水素化物の製造方法の一実施態様は、図 1 に示すように、前記酸化物と前記金属水素化物とを混合して混合物を得る混合工程と、前記混合物を水素雰囲気下で、0.1 ~ 0.9 MPa の圧力と 500 ~ 1000 °C の温度で加熱する工程と、を有することが好ましい。前記反応の圧力条件が 0.1 ~ 0.4 MPa であり、前記反応の温度が 600 ~ 800 °C であり、前記反応時間が 0.5 ~ 24 時間であることが好ましい。前記反応時間が 10 ~ 24 時間であることがより好ましい。

【0012】

前記混合工程は、例えば、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。混合する方法は特に限定されないが、メノウ乳鉢を用いて混合する方法、ボールミルを用いて混合する方法などが挙げられる。混合工程に用いる前記酸化物および前記金属水素化物は粉末状であることが好ましい。例えば、前記酸化物の平均粒子径は数 nm ~ 数 μm であることが好ましい。前記金属水素化物の平均粒子径は数十 nm ~ 数 μm であることが好ましい。

【0013】

使用する酸化物および金属水素化物の原料の形態は、粉末であることが好ましい。例えば、使用する酸化物の一例が CeO_2 である場合には、市販のアルドリッチ社製の CeO_2 粉末（平均粒子径：25 nm 未満）が挙げられる。使用する金属水素化物の一例が BaH_2 である場合には、以下の手順で合成することができる。市販の試薬である Ba 金属（Aridrich 製、塊形状）を水素雰囲気下で加熱する等の既知の方法で合成すること

10

20

30

40

50

により、 BaH_2 を得ることができる。

【0014】

前記混合工程において、酸化物と金属水素化物との仕込み比は、例えば、最終の金属酸水素化物が後述の下記一般式(8)で表す場合(即ち、 r が1又は2であり； p が1又は2である)には、非酸素元素 M と金属水素化物の金属 X とのモル比が $p:0.5r$ (モル:モル) $\sim p:2.5r$ (モル:モル)の範囲であることが好ましい。例えば、 $p:0.7r$ (モル:モル) $\sim p:1.1r$ (モル:モル)の範囲であることが好適である。 $p:r$ (モル:モル)であってもよく、 $p:0.8r$ (モル:モル)であってもよい。

【0015】



【0016】

例えば、前記酸化物と金属水素化物とがそれぞれ CeO_2 と BaH_2 とである場合には、 Ce と Ba とのモル比($Ce:Ba$)は、 $0.5:1.0 \sim 1.0:0.5$ (mol/mol)になるよう混合することが好ましく、 $0.8:1.0 \sim 1.0:0.8$ であることがより好ましく、 $0.95:1.0 \sim 1.0:0.95$ であることがさらに好ましい。すなわち、合成する金属酸水素化物 $BaCe_2O_{4-x}H_y$ に関して、金属水素化物 BaH_2 の量を過剰に添加する。

【0017】

金属水素化物の量を過剰に添加することによって、混合物中の水素が過剰に存在し、常圧でも合成反応がより短時間で進めることができると考えられる。

【0018】

一方、例えば、前記酸化物と金属水素化物とがそれぞれ SiO_2 と BaH_2 とである場合には、 Si と Ba とのモル比($Si:Ba$)は、 $1.0:1.5 \sim 1.0:2.5$ (mol/mol)になるよう混合することが好ましく、 $1.0:1.8 \sim 1.0:2.2$ であることがより好ましく、 $1.0:1.95 \sim 1.0:2.05$ であることがさらに好ましい。すなわち、合成する金属酸水素化物 $Ba_2SiO_{4-x}H_y$ に関して、金属水素化物 BaH_2 の量を金属酸水素化物における Si と Ba とのモル比($Si:Ba$)に合わせて添加する。

【0019】

混合工程の前に、混合する原料である酸化物を脱水処理する前処理工程をさらに含むことが好ましい。前記脱水処理工程として、例えば、 300°C 以上 900°C 未満、好ましく 400°C 以上 800°C 未満、より好ましく 500°C 以上 700°C 未満で真空加熱処理する方法が挙げられる。

【0020】

前記加熱工程において、前記混合工程で得られた混合物を水素雰囲気中に配置し、 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましく $600 \sim 800^\circ\text{C}$ で加熱する。加熱工程の圧力は、常圧に近い圧力であり、すなわち、 $0.1 \sim 0.9\text{MPa}$ であり、より好ましく $0.1 \sim 0.7\text{MPa}$ であり、さらに好ましく $0.1 \sim 0.4\text{MPa}$ である。

【0021】

加熱方法は特に限定されないが、水素気流中で加熱することが好ましい。前記加熱処理としては、例えば、水素気流中、 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ で、好ましくは $600 \sim 800^\circ\text{C}$ で加熱処理する方法が挙げられる。反応終了時間は、例えば、得られた粉体のXRDの回折パターン(X線回折パターン)で判断することができる。例えば、反応時間が $0.5 \sim 24$ 時間であることが好ましく、 $10 \sim 24$ 時間であることがより好ましい。

【0022】

本発明の特徴の1つは、高い圧力で加熱処理する必要がないことである。大気圧に近い圧力条件でも、混合物中の水素を放出することが抑制でき、本発明の金属酸水素化物を製造することができる。

【0023】

10

20

30

40

50

その理由については、まだ解明されていない。1種類の遷移金属の酸化物と他の金属水素化物と金属水素化反応させて、直接的に金属酸水素化物を合成する場合には、遷移金属と他の金属との複合酸化物に水素を導入して間接的に金属酸水素化物を合成する場合よりも、必要になるエネルギーが低くなることが予測される。特に、その一実施態様において、金属水素化物の量を過剰に添加する場合には、混合物中の水素が過剰に存在し、常圧でも、より低温でかつより短い時間で、合成反応を進めることが可能になると考えられる。また、原料として用いる酸化物及び金属水素化物の粒子径が小さいほど、より固相反応が進行すると考えられる。

【0024】

[酸化物]

本発明の製造方法に係る酸化物は、その酸化物に構成する非酸素元素が1種類の非酸素元素であれば特に限定されない。本発明の製造方法に係る酸化物が遷移金属酸化物と典型元素酸化物とを含む。

本発明の製造方法に係る酸化物は、一般式(9)で表わされる非酸素元素Mの酸化物であることが好ましい。

【0025】



【0026】

(前記一般式(9)において、Mが第一～第三遷移金属及び第12族～第14族典型元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の非酸素元素を表し；mが1又は2であり；nが1～5である。)

本発明の製造方法に係る酸化物に構成する非酸素元素Mとしては、第一遷移金属と第二遷移金属と第三遷移金属とを含む遷移金属、第12族典型元素と第13族典型元素と第14族典型元素とを含む典型元素などが挙げられる。第一遷移金属の具体例は、Sc(スカンジウム)、Ti(チタン)、V(バナジウム)、Cr(クロム)、Mn(マンガン)、Fe(鉄)、Co(コバルト)、Ni(ニッケル)、及びCu(銅)を含む。第二遷移金属の具体例は、Y(イットリウム)、Zr(ジルコニウム)、Nb(ニオブ)、Mo(モリブデン)、Tc(テクネチウム)、Ru(ルテニウム)、Rh(ロジウム)、Pd(パラジウム)、及びAg(銀)を含む。第三遷移金属の具体例は、Ln(ランタノイド)、Hf(ハフニウム)、Ta(タンタル)、W(タングステン)、Re(レニウム)、Os(オスミウム)、Ir(イリジウム)、Pt(白金)、及びAu(金)を含む。第12族典型元素の具体例は、Zn(亜鉛)を含む。第13族典型元素の具体例は、Al(アルミニウム)、Ga(ガリウム)、In(インジウム)を含む。第14族典型元素の具体例は、Si(シリコン)、Ge(ゲルマニウム)、Sn(スズ)を含む。

【0027】

Ln(ランタノイド)は、La(ランタン)、Ce(セリウム)、Pr(プラセオジウム)、Nd(ネオジウム)、Pm(プロメチウム)、Sm(サマリウム)、Eu(ユウロピウム)、Gd(ガドリニウム)、Tb(テルビウム)、Dy(ジスプロシウム)、Ho(ホルミウム)、Er(エルビウム)、Tm(ツリウム)、Yb(イッテルビウム)、または、Lu(ルテチウム)である。

【0028】

本発明の製造方法に係る酸化物に構成する非酸素元素Mは、Sc(スカンジウム)、Y(イットリウム)、Ln(ランタノイド)、Ti(チタン)、Zr(ジルコニウム)、Si(シリコン)、Al(アルミニウム)であることが好ましい。ここで、前記のLn(ランタノイド)としては、La(ランタン)、Ce(セリウム)、Pr(プラセオジウム)、Sm(サマリウム)がより好ましい。

【0029】

すなわち、本発明の製造方法に係る酸化物 $M_m O_n$ は、 $Sc_2 O_3$ 、 $Y_2 O_3$ 、 $Ln O_2$ 、 $Ti O_2$ 、 $Zr O_2$ 、 $Si O_2$ 、 $Al_2 O_3$ であることが好ましい。ここで、前記の $Ln O_2$ としては、 $La_2 O_3$ 、 $Ce O_2$ 、 $Pr O_2$ 、 $Sm O_2$ がより好ましい。

【0030】

〔金属水素化物〕

本発明の製造方法に係る金属水素化物は、一般式（10）で表わされる金属元素Xの水素化物（ハイドライド）であることが好ましい。

【0031】



【0032】

（前記一般式（10）において、Xは周期表の第1族原子、第2族原子、第3族原子、又はランタノイド原子から選ばれる少なくとも1種を表わし、nは、 $1 \leq n \leq 3$ で表わされる数を表す。）

10

【0033】

前記一般式（10）において、Xは、周期表の第1族原子、第2族原子、第3族原子、又はランタノイド原子から選ばれる少なくとも1種を表わす。

前記Xに用いられる原子は、特に限定されないが、1種類であっても2種類以上の元素が含まれていてもよい。2種類以上の元素が含まれる場合には、特に限定されないが、同じ族の原子同士、又はランタノイド原子同士が含まれることが好ましい。

【0034】

周期表の第2族原子（以下、単に第2族原子といい、Aeと略すことがある。）としては、特に限定はされないが、好ましくはMg、Ca、Sr、Baであり、より好ましくは、Ba、Ca、Srである。さらに好ましくは、Baである。これは、金属担持物を後述する担持金属触媒として用いた際の活性が高いためである。

20

【0035】

周期表の第3族原子（以下、第3族原子という。）としては、特に限定はされないが、好ましくは、Yである。これは、より存在量が多い元素であるためである。

ランタノイド原子としては、特に限定はされないが、好ましくは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Pr、Ybである。これは、より汎用的な材料であるためである。より好ましくは、La、Ce、Nd、Smである。これは、存在量が比較的多いためである。さらに好ましくは、La、Ceである。これは、金属担持物を後述する担持金属触媒として用いた際の活性が高いためである。

Xがランタノイド原子の場合には、複数のランタノイド原子を含んでいてもよく、具体的には、ミッシュメタル（Misch Metal）であってもよい。ここで「ミッシュメタル」とは、複数の希土類元素（レアアース）が含まれた合金の通称であり、一般的にはCeをその含有成分として多く含む合金として知られている。

30

なお前記第3族原子とランタノイド原子とを総称して、以下Reと略すことがある。

前記Xとして、好ましくは、第2族原子、又はランタノイド原子である。これは、元素の存在量が多く、金属担持物を後述する担持金属触媒として用いた際の活性が高いためである。より好ましくは、第2族原子である。これは、元素の存在量が多いためである。

また前記Xとして、好ましくは、Ca、Mg、Sr、Ba、Y、又はランタノイド原子であり、より好ましくは、Ca、Mg、Sr、Ba、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Pr、Ybであり、さらに好ましくは、Ba、Srである。

40

【0036】

前記一般式（4）におけるnは、 $1 \leq n \leq 3$ の数値を表わす。

前記nは、Xが第1族原子である場合には、特に限定はされないが、好ましくは1である。前記nは、Xが第2族原子である場合には、特に限定されないが、好ましくは2である。

前記nは、Xが第3族原子、又はランタノイド原子の場合には、通常2から3の任意の数値を表わし、好ましくは2又は3である。

【0037】

前記Ae及び前記Reは、通常イオン結合型水素化物を形成する。イオン結合型水素化物に含まれる水素は、ヒドリドイオン（ H^- イオン）として存在し、当該水素と水や酸と

50

が接触することにより、水素 (H_2) と水酸化物イオン (OH^-) とを生成する。

前記 Re の水素化物 (以下、 ReH_n という) は、一般的な水素化物である 2 水素化物と、高密度水素化物である 3 水素化物との両者が知られている。そして、2 水素化物と 3 水素化物との間の値を有する、高密度金属水素化物を形成することができる。尚、当該高密度金属水素化物において、2 水素化物と 3 水素化物との間の値が連続的に変化することも可能である。

【0038】

前記 X は、本発明の効果を損ねない限り、その一部が、さらに X 以外の原子を含んでいてもよく、具体的には、少なくとも 1 種類のアルカリ金属原子を含んでいてもよい。

【0039】

本発明で用いられる金属水素化物は、特に限定されないが、市販の試薬や工業原料をそのまま使用してもよく、また対応する金属を水素雰囲気下で加熱する等の既知の方法により合成して得られるものを用いてもよい。

【0040】

[金属酸水素化物]

本発明の製造方法に係る金属酸水素化物は、酸化物の骨格中にヒドリドイオン (H^- イオン) を有するものであれば特に限定されない。例えば、下記一般式 (8) で表わされる金属酸水素化物であってもよい。

【0041】



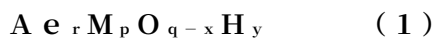
【0042】

前記一般式 (8) において、 X が上記金属水素化物の X と同様であり； M は上記酸化物中の非酸素元素と同様であり； r が 1 又は 2 であり； p が 1 又は 2 であり； q が 1 ~ 4 である正数であり； x は、 $0.1 \leq x \leq 3.0$ で表わされる数を表し； y は、 $0.2 \leq y \leq 3.0$ で表わされる数を表す。 x は、好ましく、 $0.1 \leq x/r \leq 1.5$ で表わされる数を表し； y は、好ましく、 $0.1 \leq y/r \leq 1.5$ で表わされる数を表す。 H と X とのモル比 y/r は、 $y/r \geq 0.1$ であることが好ましく、 H と X とのモル比 y/r は、 $y/r > 0.5$ であることがより好ましく、 $y/r \geq 1.0$ であることがさらに好ましい。

【0043】

本発明の金属酸水素化物に係る一実施形態としては、例えば、非酸素元素 (M) からなる複合酸化物の酸素サイトを、ヒドリドイオン (H^- イオン) で一部置換してなる金属酸水素化物が挙げられる。その具体例が、例えば、下記一般式 (1) で表わされる金属酸水素化物である。

【0044】



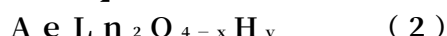
【0045】

前記一般式 (1) において、 Ae が Mg 、 Ca 、 Ba 、及び Sr からなる群から選択される少なくとも 1 種のアルカリ土類金属であり； M が Sc 、 Y 、 Ln 、 Zr 、 Ti 、 Si 、及び Al からなる群から選択される 1 種の非酸素元素であり； r が 1 又は 2 であり； p が 1 又は 2 であり； q が 3 又は 4 である正数であり； x が、 $0.1 \leq x \leq 3.0$ で表わされる数を表し； y が、 $0.2 \leq y \leq 3.0$ で表わされる数を表す。 x が、好ましく、 $0.1 \leq x/r \leq 1.5$ で表わされる数を表し； y が、好ましく、 $0.1 \leq y/r \leq 1.5$ で表わされる数を表す。 H と Ae とのモル比 y/r は、 $y/r \geq 0.1$ であることが好ましく、 $y/r > 0.5$ であることがより好ましく、 $y/r \geq 1.0$ であることがさらに好ましい。

【0046】

前記一般式 (1) において、好ましく、 M が Ln であり、 $r = 1$ 、 $p = 2$ 、 $q = 4$ である。例えば、下記一般式 (2) で表わされる金属酸水素化物である。

【0047】



10

20

30

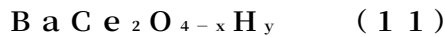
40

50

前記一般式 (2) において、A e、x、y は、一般式 (1) と同じ意味である。

【0048】

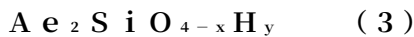
また、前記一般式 (2) において、好ましく、A e が B a であり；L n が C e であり；x は、 $0.1 \leq x \leq 2.0$ で表わされる数を表し；y は、 $0.2 \leq y \leq 2.0$ で表わされる数を表す。すなわち、下記一般式 (11) で表わされる金属酸水素化物である。x は、 $0.2 \leq x \leq 1.5$ で表わされる数を表し；y は、 $0.2 \leq y \leq 1.5$ で表わされる数を表すことがより好ましい。



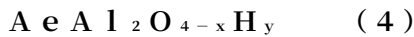
【0049】

本発明の金属酸水素化物は、例えば、S i O₂、A l₂O₃、T i O₂、Z r O₂ となる複合酸化物の酸素サイトを、ヒドリドイオン (H⁻イオン) で一部置換してなる金属酸水素化物であってもよい。その具体例が、それぞれ、以下の一般式 (3) ~ (6) で示す金属酸水素化物を含む。

【0050】



【0051】



【0052】



【0053】



【0054】

前記一般式 (3) ~ (6) において、A e、x、y は、一般式 (1) と同じ意味である。

【0055】

また、前記一般式 (4) ~ (6) において、x は、好ましく、 $0.1 \leq x \leq 2.0$ で表わされる数を表し；y は、好ましく、 $0.2 \leq y \leq 2.0$ で表わされる数を表す。x は、より好ましく、 $0.1 \leq x \leq 1.5$ で表わされる数を表し；y は、より好ましく、 $0.2 \leq y \leq 1.5$ で表わされる数を表す。

【0056】

また、本発明の金属酸水素化物は、例えば、酸化バナジウムからなる複合酸化物の酸素サイトを、ヒドリドイオン (H⁻イオン) で一部置換してなる金属酸水素化物であってもよい。その具体例が、例えば、以下の一般式 (12) で示す金属酸水素化物。

【0057】



【0058】

一般式 (12) において、A e が例えば、C a、B a、S r などのアルカリ土類金属である。x は、 $0.1 \leq x \leq 1.5$ で表わされる数を表し；y は、 $0.2 \leq y \leq 2.0$ で表わされる数を表す。

【0059】

本発明の金属酸水素化物の具体例は、B a L a₂O_{4-x}H_y、B a P r₂O_{4-x}H_y、B a S c₂O_{4-x}H_y、B a S m₂O_{4-x}H_y、B a Y₂O_{4-x}H_y、C a S c₂O_{4-x}H_y、M g S c₂O_{4-x}H_y、S r C e₂O_{4-x}H_y、S r P r₂O_{4-x}H_y、S r Y₂O_{4-x}H_y、K L a O_{2-x}H_y、K S c O_{2-x}H_y、K Y O_{2-x}H_y、L i L a O_{2-x}H_y、L i C e O_{2-x}H_y、L i S c O_{2-x}H_y、L i Y O_{2-x}H_y、N a S c O_{2-x}H_y、N a Y O_{2-x}H_y、B a₂S i O_{4-x}H_y、B a A l₂O_{4-x}H_y、B a T i O_{3-x}H_y、B a Z r O_{3-x}H_y、S r Z r O_{3-x}H_y などを含む。上記具体例において、x、y は、一般式 (1) と同じである。

【0060】

本発明の金属酸水素化物に含まれているヒドリドイオン (H⁻イオン) の量は、特に限

定されない。金属酸水素化物が上記一般式（８）で表わされる金属酸水素化物である場合には、金属酸水素化物の結晶構造は、ヒドリドイオンを含まない下記一般式（１３）で表わされる複合酸化物の結晶構造を維持することが好ましい。

【００６１】



一般式（１３）において、X、M、r、p、qは一般式（８）と同じ意味である。

【００６２】

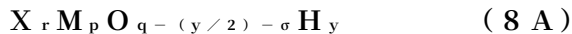
例えば、前記金属酸水素化物 $BaCe_2O_{4-x}H_y$ である場合には、 $BaCe_2O_4$ の結晶構造を維持することが好ましい。

【００６３】

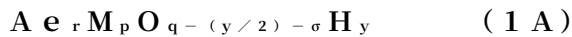
上記一般式（８）で表わされる金属酸水素化物のxとyとの関係は、金属酸水素化物が電荷中性であるように、 $x = (y/2) + \sigma$ であることが好ましい。遷移金属Mの価数が一定である場合、 $\sigma = 0$ が好ましい。一部の遷移金属Mの価数が変化する場合には、電荷中性を維持するため、 σ が、例えば、 $-0.5 \leq \sigma \leq +0.5$ で表わされる数を表す。

すなわち、上記一般式（８）、一般式（１）、一般式（２）～（６）、一般式（１１）および一般式（１２）は、それぞれ、以下の一般式（８Ａ）、一般式（１Ａ）、一般式（２Ａ）～（６Ａ）、一般式（１１Ａ）および一般式（１２Ａ）であってもよい。

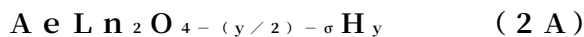
【００６４】



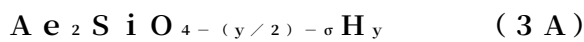
【００６５】



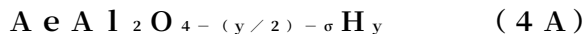
【００６６】



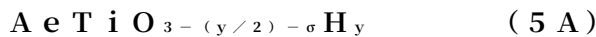
【００６７】



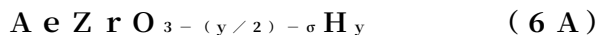
【００６８】



【００６９】



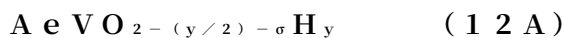
【００７０】



【００７１】



【００７２】



【００７３】

上記各式において、X、M、Ae、r、p、q、yの意味は、一般式（８）、一般式（１）、一般式（２）～（６）、一般式（１１）および一般式（１２）と同じであり、 σ は、 $-0.5 \leq \sigma \leq +0.5$ で表わされる数を表す。 σ は、好ましく、 $-0.25 \leq \sigma \leq +0.25$ で表わされる数を表す。

【００７４】

例えば、後述の実施例１において、 $BaCe_2O_{3.33}H_{1.34}$ （ 600°C ）及び $BaCe_2O_{3.62}H_{0.76}$ （ 800°C ）（但し、全てのCeの酸化数を3価とする。）で表わされる金属酸水素化物を合成した。Ceの酸化数が変化すると考えられる場合には、これら金属酸水素化物を、それぞれ $BaCe_2O_{3.33-\sigma}H_{1.34}$ 及び $BaCe_2O_{3.62-\sigma}H_{0.76}$ で表わすことができる（ σ の意味は上記一般式と同じである）。

後述の実施例８において、 $Ba_2SiO_2H_{2.68}e_{1.32}$ で表わされる金属酸水素化物を合成した（但し、酸素の値は最大2であると考えられ、アニオンサイトに電子が存在すると仮定している場合）。Siの酸化数が変化すると考えられる場合には、これら

10

20

30

40

50

金属酸水素化物を、 $Ba_2SiO_{2.66-\delta}H_{2.68}$ で表わすことができる（ σ の意味は上記一般式と同じである）。

【0075】

後述の実施例9において、 $BaAl_2O_3H_{0.22}e_{1.78}$ で表わされる金属酸水素化物を合成した（但し、酸素の値は最大3であると考えられ、アニオンサイトに電子が存在すると仮定している場合）。Alの酸化数が変化すると考えられる場合には、これら金属酸水素化物を、 $BaAl_2O_{3.89-\delta}H_{0.22}$ で表わすことができる（ σ の意味は上記一般式と同じである）。

【0076】

後述の実施例10において、 $BaTiO_2H_{1.33}$ で表わされる金属酸水素化物を合成した（但し、酸素の値は最大2であると考えられ、アニオンサイトに電子が存在すると仮定している場合）。Tiの酸化数が変化すると考えられる場合には、これら金属酸水素化物を、 $BaTiO_{2.33-\delta}H_{1.33}$ で表わすことができる（ σ の意味は上記一般式と同じである）。

【0077】

後述の実施例11において、 $BaZrO_2H_{1.62}e_{0.38}$ で表わされる金属酸水素化物を合成した（但し、酸素の値は最大2であると考えられ、アニオンサイトに電子が存在すると仮定している場合）。Zrの酸化数が変化すると考えられる場合には、これら金属酸水素化物を、 $BaZrO_{2.19-\delta}H_{1.62}$ で表わすことができる（ σ の意味は上記一般式と同じである）。

【0078】

後述の実施例12において、 $SrZrO_2H_{1.86}e_{0.13}$ で表わされる金属酸水素化物を合成した（但し、酸素の値は最大2であると考えられ、アニオンサイトに電子が存在すると仮定している場合）。Zrの酸化数が変化すると考えられる場合には、これら金属酸水素化物を、 $SrZrO_{2.07-\delta}H_{1.86}$ で表わすことができる（ σ の意味は上記一般式と同じである）。

【0079】

<金属酸水素化物に含まれるヒドリドイオン（ H^- イオン）の定量>

合成した金属酸水素化物を、昇温脱離分析装置（BELCATA）で分析することにより、脱離した水素量を求めることができる。脱離した水素量の結果に基づき、金属酸水素化物に含まれるヒドリドイオン（ H^- イオン）の割合が得られる。例えば、後の実施例において、昇温脱離分析装置（BELCATA）で分析した結果に基づき（図6）、600℃で合成した $BaCe_2O_{4-x}H_y$ を $BaCe_2O_{3.33}H_{1.34}$ （但し、全てのCeの酸化数を3価とする。）と表すことができ、また800℃で合成した $BaCe_2O_{4-x}H_y$ を $BaCe_2O_{3.62}H_{0.76}$ （但し、全てのCeの酸化数を3価とする。）と表すことができる。

【0080】

（金属担持物）

本発明の金属担持物は、担体に遷移金属を担持したものである。

前記担体が、上記の本発明の金属酸水素化物を含む組成物である。本発明の一実施形態の金属担持物（今後、本実施形態の金属担持物ともいうことがある。）は、担体に遷移金属を担持したものである。前記担体が、下記一般式（1）で表わされる金属酸水素化物であることが好ましい。

【0081】



【0082】

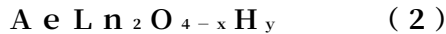
前記一般式（1）において、AeがMg、Ca、Ba、Srからなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属であり；MがSc、Y、Ln、Zr、Ti、Si、及びAlからなる群から選択される1種の非酸素元素であり；rが1又は2であり；pが1又は2であり；qが3又は4である正数であり；xが、 $0.1 \leq x \leq 3.0$ で表わされる

数を表し； y が、 $0.2 \leq y \leq 3.0$ で表わされる数を表す。 x が、好ましく、 $0.1 \leq x/r \leq 1.5$ で表わされる数を表し； y が、好ましく、 $0.1 \leq y/r \leq 1.5$ で表わされる数を表す。 H と Ae とのモル比 y/r は、 $y/r \geq 0.1$ であることが好ましく、 $y/r > 0.5$ であることがより好ましく、 $y/r \geq 1.0$ であることがさらに好ましい。

【0083】

前記一般式（1）において、好ましくは、 M が Ln であり、 $r = 1$ 、 $p = 2$ 、 $q = 4$ である。前記担体が、例えば、下記一般式（2）で表わされる金属酸水素化物であることが好ましい。

【0084】



【0085】

前記一般式（2）において、 Ae 、 x 、 y は、一般式（1）と同じ意味である。

【0086】

また、前記一般式（2）において、好ましくは、 Ae が Ba であり； Ln が Ce であり； x は、 $0.1 \leq x \leq 2.0$ で表わされる数を表し； y は、 $0.2 \leq y \leq 2.0$ で表わされる数を表す。すなわち、下記一般式（11）で表わされる金属酸水素化物である。 x は、 $0.2 \leq x \leq 1.5$ で表わされる数を表し； y は、 $0.2 \leq y \leq 1.5$ で表わされる数を表すことがより好ましい。

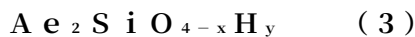
【0087】



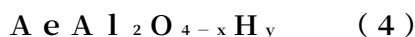
【0088】

前記担体は、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 からなる複合酸化物の酸素サイトを、ヒドリドイオン（ H^- イオン）に一部置換してなる金属酸水素化物であってもよい。その具体例が、それぞれ、以下の一般式（3）～（6）で示される金属酸水素化物を含む。

【0089】



【0090】



【0091】



【0092】



【0093】

前記一般式（3）～（6）において、 Ae 、 x 、 y は、一般式（1）と同じ意味である。

【0094】

また、前記一般式（4）～（6）において、 x は、好ましくは、 $0.1 \leq x \leq 2.0$ で表わされる数を表し； y は、好ましくは、 $0.2 \leq y \leq 2.0$ で表わされる数を表す。 x は、より好ましくは、 $0.1 \leq x \leq 1.5$ で表わされる数を表し； y は、より好ましくは、 $0.2 \leq y \leq 1.5$ で表わされる数を表す。

【0095】

本発明の金属担持物に係る前記遷移金属の担持量は、特に限定されないが、前記担体100質量部に対して0.01質量部以上、50質量部以下であることが好ましい。

また、本発明の金属担持物に係る前記遷移金属の担持量は、特に限定されないが、その触媒の全体量に対して、通常0.5wt%以上、好ましくは1wt%以上、より好ましくは2wt%以上であり、通常30wt%以下、好ましくは20wt%以下、より好ましくは10wt%以下である。前記下限値以上であれば、本発明の効果が得られ、前記上限値以下であれば、担持量とコストとが見合った本発明の効果が得られる。

【0096】

本実施形態の金属担持物は、担体に遷移金属を担持したものである。前記担体が水素雰囲気下、上記酸化物と上記金属水素化物とを加熱することによって得られた上記金属酸水素化物を含む組成物であることが好ましい。上記酸化物と上記金属水素化物とを混合する混合工程と、混合工程で得られた混合物を、水素雰囲気において加熱処理を行う加熱処理工程とを含む製造方法で得られた金属酸水素化物を含む組成物がより好ましい。前記混合工程の前に、さらに上記酸化物を脱水処理する前処理工程をさらに含むことが好ましい。その場合には、前記混合工程は、脱水処理した酸化物と金属水素化物とをArグローブボックス中などの希ガス雰囲気で混合することが好ましい。その他、好ましい加熱処理温度、好ましい加熱時間、好ましい原料の仕込み量比等は、上記本発明の金属酸水素化物の製造方法と同じである。

10

【0097】

<遷移金属>

本発明の金属担持物に係る遷移金属は、特に限定されないが、通常、周期表の第6族、第7族、第8族、第9族、第10族の遷移金属であり、好ましくは、第6族、第8族、又は第9族の遷移金属であり、より好ましくは第8族又は第9族金属である。

また具体的な金属元素としては、特に限定されないが、通常、Cr、Mo、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ni、Pd、Ptである。好ましくは、Mo、Re、Fe、Ru、Os、Coである。これは、これらの金属元素と窒素との結合エネルギーが高いためである。より好ましくは、Ru、Co又はFeである。これは、アンモニア合成用触媒をアンモニア合成用触媒として用いた際に、アンモニア合成活性を有するためである。更に好ましくは、Ruである。これは、最も高い触媒活性を有するためである。

20

前記の各金属元素は単独で用いても、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。またこれらの金属元素の金属間化合物、例えば、 $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 、 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 、 Mo_2N 等を用いることもできる。好ましくは各金属元素を単独又は2種類以上の組み合わせであり、より好ましくは、単独で用いることがコストの面で有利である。

【0098】

<金属酸水素化物への遷移金属の担持方法>

金属酸水素化物への遷移金属の担持方法は特に限定されないが、例えば、前記の方法で得られた粉末状金属酸水素化物（例えば、 $\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ ）と、担持される金属の化合物とをシリカガラス管内に挿入し、これを、水素+窒素気流中（ $\text{N}_2:\text{H}_2=1:3$ 、流量： $8\text{ml}/\text{min}$ ） 200°C まで2時間昇温する。その後引き続き 400°C まで2時間昇温し、次いで 400°C で2時間加熱することにより、粉末状金属酸水素化物に遷移金属Me（例えば、Ru）を固定した担持物（以下、Me/金属酸水素化物、例えば、 $\text{Ru}/\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ ）を得ることができる。

30

【0099】

例えば、遷移金属がそれぞれRu、Co、Feである遷移金属化合物 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ を用いることにより、金属担持物Ru担持 $\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ （ $\text{Ru}/\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ と略記）、Co担持 $\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ （ $\text{Co}/\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ と略記）、Fe担持 $\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ （ $\text{Fe}/\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ と略記）、Ru担持 $\text{Ba}_2\text{SiO}_{4-x}\text{H}_y$ （ $\text{Ru}/\text{Ba}_2\text{SiO}_{4-x}\text{H}_y$ と略記）、Ru担持 $\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ （ $\text{Ru}/\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ と略記）、Ru担持 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_y$ （ $\text{Ru}/\text{TiO}_{3-x}\text{H}_y$ と略記）、Ru担持 $\text{BaZrO}_{3-x}\text{H}_y$ （ $\text{Ru}/\text{BaZrO}_{3-x}\text{H}_y$ と略記）、Ru担持 $\text{SrZrO}_{3-x}\text{H}_y$ （ $\text{Ru}/\text{SrZrO}_{3-x}\text{H}_y$ と略記）などを合成することができる。

40

【0100】

<金属担持物の形状>

本実施形態の金属担持物の形状は、特に限定されないが、具体的には塊状、粉末状、被膜状等のいずれの形状でもよいが、通常は粉末状である。粉末状の金属担持物の粒子径は、特に限定されないが、通常、 1nm 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下である。

50

本実施形態の金属担持物における遷移金属の粒子径は、特に限定されないが、通常、1 nm以上、100 nm以下である。好ましくは、20 nm以下、より好ましくは10 nm以下である。これは、アンモニア合成用触媒として使用した際に、窒素解離の活性点であるステップサイト数が多くなるためである。

【0101】

(担持金属触媒)

本実施形態の担持金属触媒は、上記金属担持物からなるものである。本実施形態の担持金属触媒は、遷移金属と前記遷移金属を担持する担体とを含み、前記担体が前述の金属酸水素化物である。例えば、前記担体は、下記一般式(1)で表わされる金属酸水素化物であることが好ましい。

【0102】



【0103】

前記一般式(1)において、A eがMg、Ca、Ba、Srからなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属であり；MがSc、Y、Ln、Zr、Ti、Si、及びAlからなる群から選択される1種の非酸素元素であり；rが1又は2であり；pが1又は2であり；qが3又は4である正数であり；xが、 $0.1 \leq x \leq 3.0$ で表わされる数を表し；yが、 $0.2 \leq y \leq 3.0$ で表わされる数を表す。xが、好ましく、 $0.1 \leq x/r \leq 1.5$ で表わされる数を表し；yが、好ましく、 $0.1 \leq y/r \leq 1.5$ で表わされる数を表す。HとA eとのモル比 y/r は、 $y/r \geq 0.1$ であることが好ましく、 $y/r > 0.5$ であることがより好ましく、 $y/r \geq 1.0$ であることがさらに好ましい。

【0104】

(アンモニア合成用触媒)

本発明のアンモニア合成用触媒は、担体に遷移金属を担持したものである。本実施形態のアンモニア合成用触媒は、遷移金属と前記遷移金属を担持する担体とを含む。前記担体が、前記説明した金属酸水素化物を含む組成物であることが好ましい。例えば、前記担体は、下記一般式(1)で表わされる金属酸水素化物を含む組成物であることが好ましい。

【0105】



【0106】

前記一般式(1)において、A eがMg、Ca、Ba、Srからなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属であり；MがSc、Y、Ln、Zr、Ti、Si、及びAlからなる群から選択される1種の非酸素元素であり；rが1又は2であり；pが1又は2であり；qが3又は4である正数であり；xが、 $0.1 \leq x \leq 3.0$ で表わされる数を表し；yが、 $0.2 \leq y \leq 3.0$ で表わされる数を表す。xが、好ましく、 $0.1 \leq x/r \leq 1.5$ で表わされる数を表し；yが、好ましく、 $0.1 \leq y/r \leq 1.5$ で表わされる数を表す。HとA eとのモル比 y/r は、 $y/r \geq 0.1$ であることが好ましく、 $y/r > 0.5$ であることがより好ましく、 $y/r \geq 1.0$ であることがさらに好ましい。

【0107】

<遷移金属>

本実施形態において用いられる遷移金属は、特に限定されないが、通常、周期表の第6族、第7族、第8族、第9族、第10族の遷移金属であり、好ましくは、第6族、第8族、又は第9族の遷移金属であり、より好ましくは第8族又は第9族金属である。

また具体的な金属元素としては、特に限定されないが、通常、Cr、Mo、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ni、Pd、Ptである。好ましくは、Mo、Re、Fe、Ru、Os、Coである。これは、これらの金属元素と窒素との結合エネルギーが高いためである。より好ましくは、Ru、Co又はFeである。これは、アンモニア合成用触媒をアンモニア合成用触媒として用いた際に、アンモニア合成活性を有するためである。

る。更に好ましくは、Ruである。これは、最も高い触媒活性を有するためである。

前記の各金属元素は単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。またこれらの金属元素の金属間化合物、例えば、 $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 、 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 、 Mo_2N 等を用いることもできる。好ましくは各金属元素を単独又は2種類以上の組み合わせであり、より好ましくは、単独で用いることがコストの面で有利である。

【0108】

(アンモニア合成用触媒の製造方法)

本発明のアンモニア合成用触媒は、担体に遷移金属を担持したものである。前記担体が、前述の本発明の金属酸水素化物を含む組成物である。本実施形態のアンモニア合成用触媒は、前記金属酸水素化物を含む組成物を含む前記担体に、前記遷移金属を担持させて製造する。製造方法は特に限定されないが、通常は、前記担体に対し、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。

10

【0109】

本実施形態のアンモニア合成用触媒の原料となる、前記金属酸水素化物の組成物は、市販の試薬や工業原料をそのまま使用してもよく、また対応する金属から既知の方法により合成して得られたものを用いてもよい。

【0110】

本実施形態で用いられる前記金属酸水素化物組成物に、水素雰囲気中において200～500℃程度数時間、例えば、340℃2時間に加熱する前処理を行った後、後述の遷移金属担持工程で前記遷移金属を担持させることができる。

20

前記担体予め水素雰囲気下で加熱した試料を用いて製造した触媒では、例えば、アンモニア合成反応に用いられる場合には、反応開始後すぐに高い活性が得られる。

【0111】

本実施形態で用いられる前記担体に遷移金属を担持させる方法は、特に限定されないが、既知の方法を用いることができる。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、前記担体に担持させた後、遷移金属に変換する方法が用いられる。

【0112】

前記遷移金属化合物としては、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。

30

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 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 、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) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ 、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム(II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 、トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム(III) $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ 、ルテノセン $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、ニトロシル硝酸ルテニウム $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3]$ 、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。トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム(III) $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ が好ましい。

【0113】

Fe化合物としては、ペンタカルボニル鉄 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、ドデカカルボニル三鉄 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ 、ノナカルボニル鉄 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ 、テトラカルボニル鉄ヨウ化物 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 、トリス（アセチルアセトナト）鉄(III) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ 、フェロセン $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、酸化鉄、硝酸鉄、塩化鉄 (FeCl_3) 等が挙げられる。

40

【0114】

Co化合物としては、コバルトオクタカルボニル $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 、トリス（アセチルアセトナト）コバルト(III) $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 、コバルト(II) アセチルアセトナト $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ 、コバルトセン $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、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。

50

これらの遷移金属化合物のうち、 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ 、 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 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、本実施形態のアンモニア合成用触媒を製造する上で、後述する還元処理を省略できる点で好ましい。

【0115】

前記遷移金属化合物の使用量は、特に限定されないが、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。通常は、用いられる前記担体の質量に対して、通常2wt%以上、好ましくは10wt%以上、より好ましくは20wt%以上であり、通常50wt%以下、好ましくは40wt%以下、より好ましくは30wt%以下である。

10

【0116】

前記遷移金属化合物を担体に担持させる方法としては、具体的には例えば、物理的混合法、CVD法（化学蒸着法）、スパッタ法等の方法を挙げることができる。

【0117】

物理的混合法は、前記担体と、前記遷移金属化合物とを固体混合した後に窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス気流中、又は真空中で加熱する方法である。このときの加熱温度は、特に限定されないが、通常200℃以上、600℃以下である。加熱時間は、特に限定されないが、通常2時間以上が好ましい。

【0118】

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、得られた担持物が本実施形態のアンモニア合成用触媒となる。

20

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には、遷移金属化合物を通常還元することにより、得られた還元処理物が本実施形態のアンモニア合成用触媒となる。

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水素化物の表面に析出させる方法が挙げられる。還元性ガスを含む雰囲気下で行なう方法が好ましい。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。

30

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等のガスを共存させてもよい。窒素を共存させることが好ましい。

【0119】

前記還元処理を、水素を含むガス中で行なう場合には、水素と共に窒素を存在させることにより、当該還元処理を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、本実施形態のアンモニア合成用触媒を後述するアンモニア合成用触媒として用いる場合には、前記遷移金属化合物を、前記金属水素化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て遷移金属に変換してもよい。

40

【0120】

前記還元処理の際の温度は、特に限定されないが、通常200℃以上であり、好ましくは300℃以上である。また、より好ましくは700℃未満で行うとよい。更に好ましくは、400℃以上700℃未満である。これは、前記の還元処理温度範囲内で行なうことにより、前記遷移金属の成長が十分にかつ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には、通常1時間以

50

上であり、好ましくは2時間以上である。

また反応圧力の高い条件、例えば1MPa以上で行う場合には、前記還元処理の時間としては、1時間以上が好ましい。

【0121】

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には、前述の還元処理方法と同様に、固体混合物に含まれている遷移金属化合物を、通常の方法で還元することにより、本実施形態のアンモニア合成用触媒を得ることができる。

【0122】

前記金属酸水素化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、前記金属酸水素化物の担体として、さらに含んでいてもよい。

10

【0123】

本実施形態のアンモニア合成用触媒は、通常の成型技術を用いて成型された成型体の形状で使うことができる。具体的には、粒状、球状、タブレット、リング、マカロニ、四葉、サイコロ、ハニカム状などの形状が挙げられる。また、本実施形態のアンモニア合成用触媒は、適当な支持体にコーティングしてから使うこともできる。

【0124】

本実施形態のアンモニア合成用触媒を用いる際、その反応活性は特に限定されないが、反応温度300℃、反応圧力0.9MPaにおけるアンモニアの生成速度を例にした場合には、1.0mmol/g・h以上であることが好ましい。2.0mmol/g・h以上であることがより好ましい。これは、実用の製造条件に適しているためである。3.0mmol/g・h以上であることが更に好ましい。これは、より高効率の製造条件に適しているためである。5.0mmol/g・h以上であることが最も好ましい。これは、更に高効率の製造条件に適しているためである。

20

【0125】

以下に本実施形態のアンモニア合成用触媒を用いたアンモニアの製造方法について記す。

【0126】

(アンモニアの製造方法(アンモニア合成方法))

本実施形態のアンモニアの製造方法(以下、本実施形態の製造方法ということがある)は、本実施形態の担持金属触媒存在下、窒素と水素とを反応させる方法である。すなわち、本実施形態の担持金属触媒又は本実施形態のアンモニア合成用触媒を触媒として用い、水素と窒素とを前記触媒上で反応させてアンモニアを合成する方法である。

30

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、特に限定されないが、適宜既知の製造方法に準じて製造することができる。

【0127】

本実施形態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、触媒を加熱することにより、アンモニアを製造する。

本実施形態の製造方法における反応温度は、特に限定されないが、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。

40

本実施形態の製造方法において、前記触媒に接触させる窒素と水素とのモル比率は、特に限定されないが、通常、窒素に対する水素の比率(H_2/N_2 (体積/体積))として、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以下である。

【0128】

50

本実施形態の製造方法における反応圧力は、特に限定されないが、窒素と水素とを含む混合ガスの圧力として、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が好ましい。

【0129】

本実施形態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、脱水材を用いる方法、深冷分離する方法や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。

本実施形態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、本実施形態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い。本実施形態の製造方法に用いる窒素及び水素中の水分含有量は、特に限定されないが、通常、窒素と水素と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。

【0130】

本実施形態の製造方法において、反応容器の形式は、特に限定されないが、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。

水素と窒素と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。

【0131】

(アンモニア合成用触媒のその他の実施形態)

[金属酸水素化物粉末からなるアンモニア合成用触媒]

前記実施形態で得られた金属酸水素化物粉末を、遷移金属を担持せず、そのままアンモニア合成用触媒としても用いることができる(担持金属を含まない)。前記金属酸水素化物粉末は、下記一般式(2)で表わされる金属酸水素化物を含む組成物であることが好ましい。

【0132】



【0133】

前記一般式(2)において、AeがMg、Ca、Ba、Srからなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ土類金属であり；xは、 $0.1 \leq x \leq 3.0$ で表わされる数を表し；yは、 $0.2 \leq y \leq 3.0$ で表わされる数を表す。xが、好ましく、 $0.1 \leq x \leq 1.5$ で表わされる数を表し；yが、好ましく、 $0.1 \leq y \leq 1.5$ で表わされる数を表す。yは、 $y \geq 0.1$ であることが好ましく、 $y > 0.5$ であることがより好ましく、 $y \geq 1.0$ であることがさらに好ましい。

【0134】

また、前記金属酸水素化物粉末が、下記一般式(11)で表わされる金属酸水素化物を含む組成物であることがより好ましい。

【0135】



【0136】

前記一般式(11)において、x、yは、一般式(1)と同じ意味である。また、xは、 $0.2 \leq x \leq 1.5$ で表わされる数を表し；yは、 $0.2 \leq y \leq 1.5$ で表わされる数

10

20

30

40

50

【0137】

[金属酸水素化物粉末を用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

前記実施形態と同じ条件でアンモニア合成反応を実施することができる。例えば、 $\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{H}_y$ 粉末を用いる後述の実施例7及び図5に示すように、 400°C 、 0.9MPa におけるアンモニアの合成速度は 0.4mmol/g/hr であった。 500°C 、 0.9MPa におけるアンモニアの合成速度は 1.7mmol/g/hr であった。

【0138】

本実施形態のアンモニアの製造方法においては、本実施形態の製造方法で得られるアンモニア合成用触媒を単独で用いても、アンモニア合成に通常用いることができる他の公知の触媒と組み合わせて使用してもよい。

【実施例】

【0139】

以下に、実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明する。 NH_3 の生成量を、ガスクロマトグラフを用いて定量して、又は生成した NH_3 を硫酸水溶液中に溶解させた後、得られる溶液を試料として、当該試料中に含まれる NH_3 の量を、イオンクロマトグラフを用いて定量することにより、アンモニア生成速度を求め、得られたアンモニア生成速度に基づきアンモニア合成活性の評価を行った。

【0140】

(イオンクロマトグラム分析)

反応容器から排出されたアンモニアガスを 5mM 硫酸水溶液に溶解させることにより捕捉したアンモニウムイオン(NH_4^+)を、イオンクロマトグラフを用いて分析した。分析条件は以下の通りである。

【0141】

[測定条件]

装置：島津製作所社製 Prominence

検出器：電気伝導度検出器CDD-10Avp (島津製作所社製)

カラム：イオンクロマトグラム用カラムIC-C4 (島津製作所社製)

溶離液： 3.0mM シュウ酸+ 2.0mM 18-クラウン-6-エーテル水溶液流速： 1.0mL/分 カラム温度： 40°C

【0142】

(実施例1)

(アンモニア合成用触媒の調製)

<金属酸水素化物 $\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{H}_y$ 粉末の合成>

CeO_2 を 600°C で真空加熱処理することにより、表面に吸着している水などを除去した。得られた脱水処理後の CeO_2 と、 BaH_2 とを、 Ar グローブボックス中で、 Ce と Ba とのモル比が $1:1$ になるように、メノウ乳鉢を用いて混合した。得られた混合物の粉体を H_2 気流中で、 600°C で20時間加熱処理を行うことにより、赤褐色の粉末状の $\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{H}_y$ を得た。

【0143】

[$\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{H}_y$ へのRuの担持]

前記の方法で得られた粉末状の $\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{H}_y$ 0.50g と、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Aldrich社製、 99%) 0.056g ($\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{H}_y$ に対し、担持される金属Ruとして5質量%に相当)とを、シリカガラス管内に挿入し、これを水素+窒素気流中($\text{N}_2:\text{H}_2=1:3$ 、流量： 8mL/min) 200°C まで2時間昇温した。その後引き続き 400°C まで2時間昇温し、次いで 400°C で2時間加熱することにより、 $\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{H}_y$ にRuを固定した担持物(以下、 $\text{Ru}/\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{H}_y$)を得た。

次に、以下の実施例において、得られた担持物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なった。

【0144】

[Ru担持BaCe₂O_{4-x}H_yを用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

前記Ru/BaCe₂O_{4-x}H_yを触媒とし、この触媒を窒素と水素との混合ガスと接触させることにより、アンモニア合成反応を行った。前記Ru/BaCe₂O_{4-x}H_y 0.1 gをSUS製反応管に詰め、これを備える固定床流通式反応装置を用いてアンモニア合成反応を行った。原料の窒素ガスの水分濃度と原料の水素ガスの水分濃度とは、それぞれ検出限界以下であった。この反応時の両原料ガスの流量は、窒素が15 mL/minであり、水素が45 mL/min (計60 mL/min) であった。またこの反応時の反応圧力は0.9 MPaであり、反応温度は300℃であり、反応時間は30時間であった。

10

【0145】

<アンモニアの生成速度>

前記固定床流通式反応装置から出てきたガスを0.005 M硫酸水溶液中にバブリングさせることにより、前記ガス中のアンモニアを前記硫酸水溶液中に溶解させた後、生じたアンモニウムイオンを、イオンクロマトグラフを用いた前記の方法により定量した。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イオンクロマトグラフを用いて測定した結果、アンモニア生成速度は5.66 mmol/g/hrであった。この値は、後述の比較例1で得られたRu/BaCeO₃ (0.63 mmol/g/hr) よりもはるかに高い値であった。結果を表1に示した。

20

また、前記アンモニア合成反応の反応温度を変化させて同様な実験を行うことにより、アンモニア生成速度の反応温度依存性を評価した。結果を図4に示した。

【0146】

(実施例2)

[BaCe₂O_{4-x}H_yへのCoの担持]

前記の方法で得られた粉末状のBaCe₂O_{4-x}H_y 95 mgと、Co₂(CO)₈ 14.5 mg (BaCe₂O_{4-x}H_yに対し、担持される金属Coとして5質量%に相当)とを、石英ガラス反応管に入れ、これに窒素15 mL/minと水素45 mL/min (計60 mL/min) とを流通させながら、400℃まで2時間昇温した。次いで、その温度で5時間維持することにより、BaCe₂O_{4-x}H_yにCoを固定した担持物 (以下、Co/BaCe₂O_{4-x}H_y) を得た。

30

次に、以下の実施例において、得られた担持物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なった。

【0147】

[Co担持BaCe₂O_{4-x}H_yを用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

実施例1で用いられたRu/BaCe₂O_{4-x}H_yに代えて、前記Co/BaCe₂O_{4-x}H_yを触媒として用いたこと以外は、実施例1と同様の方法および条件により、アンモニア(NH₃)を生成させる反応 (以下、アンモニア合成反応) を行った。

40

【0148】

<アンモニアの生成速度>

実施例1と同様の方法により、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イオンクロマトグラフを用いて測定した結果、アンモニア生成速度は2.43 mmol/g/hrであった。結果を表1に示した。

また、実施例1と同様の方法により、アンモニア生成速度の反応温度依存性を評価した。結果を図5に示した。

【0149】

(実施例3)

[BaCe₂O_{4-x}H_yへのFeの担持]

50

前記の方法で得られた粉末状の $\text{BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ 95 mg と、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 16.3 mg ($\text{BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ に対し、担持される金属 Fe として 5 質量%に相当) とを、石英ガラス反応管に入れ、これに窒素 15 mL/min と水素 45 mL/min (計 60 mL/min) とを流通させながら、 400°C まで 2 時間昇温した。次いで、その温度で 5 時間維持することにより、 $\text{BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ に Fe を固定した担持物 (以下、 $\text{Fe/BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$) を得た。

次に、以下の実施例において、得られた担持物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なった。

【0150】

[Fe 担持 $\text{BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ を用いたアンモニア合成]

10

<アンモニア合成反応>

実施例 1 で用いられた $\text{Ru/BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ に代えて、前記 $\text{Fe/BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ を触媒として用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法および条件により、アンモニア (NH_3) を生成させる反応 (以下、アンモニア合成反応) を行った。

【0151】

<アンモニアの生成速度>

実施例 1 と同様の方法により、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イオンクロマトグラフを用いて測定した結果、アンモニア生成速度は 1.78 mmol/g/hr であった。結果を表 1 に示した。

また、実施例 1 と同様の方法により、アンモニア生成速度の反応温度依存性を評価した。結果を図 5 に示した。

20

【0152】

(比較例 1)

[BaCeO_3 粉末の合成]

硝酸バリウム 5.23 g (0.02 mol) 及び硝酸セリウム 6 水和物 8.68 g (0.02 mol) 及びクエン酸 38.4 g (0.2 mol) を水に溶解させた。得られた水溶液にジエチレングリコール 42.4 g (0.4 mol) を加えた後、一時間攪拌した。その後、得られた混合物を 120°C で 4 時間加熱しゲル化させた。その後、得られたゲル化物を 450°C で 5 時間加熱して、炭化させた。炭化した混合粉体を 900°C で 6 時間過熱することにより、粉末状の BaCeO_3 を調製した。

30

【0153】

[BaCeO_3 への Ru の担持]

実施例 1 と同様の方法を用いて、金属 Ru が BaCeO_3 に対して 5 質量%となるように担持させることにより、担持物 Ru/BaCeO_3 を調製した。

次に、以下の実施例において、得られた担持物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なった。

【0154】

<アンモニア合成反応>

実施例 1 で用いられた $\text{Ru/BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ に代えて、前記の Ru/BaCeO_3 を触媒として用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法および条件により、アンモニア合成反応を行った。

40

【0155】

<アンモニアの生成速度>

実施例 1 と同様の方法により、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イオンクロマトグラフを用いて測定した結果、アンモニアの生成速度は 0.63 mmol/g/hr であった。結果を表 1 に示した。

【0156】

(比較例 2)

[BaCeO_3 への Co の担持]

比較例 1 と同様の方法を用いて、金属 Co が BaCeO_3 に対して 5 質量%となるよう

50

に担持させることにより、担持物 $\text{Co} / \text{BaCeO}_3$ を調製した。

【0157】

[$\text{Co} / \text{BaCeO}_3$ を用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

前記の $\text{Co} / \text{BaCeO}_3$ を触媒として用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法および条件により、アンモニア合成反応を行った。

【0158】

<アンモニアの生成速度>

実施例 1 と同様の方法により、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イオンクロマトグラフを用いて測定した結果、アンモニアの生成速度は $0.1 \text{ mmol} / \text{g} / \text{hr}$ であった。結果を表 1 に示した。

10

【0159】

(比較例 3)

[BaCeO_3 への Fe の担持]

比較例 1 と同様の方法を用いて、金属 Fe が BaCeO_3 に対して 5 質量% となるように担持させることにより、担持物 $\text{Fe} / \text{BaCeO}_3$ を調製した。

【0160】

[$\text{Fe} / \text{BaCeO}_3$ を用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

前記の $\text{Fe} / \text{BaCeO}_3$ を触媒として用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法および同条件により、アンモニア合成反応を行った。

20

【0161】

<アンモニアの生成速度>

実施例 1 と同様の方法により、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イオンクロマトグラフを用いて測定した結果、アンモニアの生成速度は $0.1 \text{ mmol} / \text{g} / \text{hr}$ であった。結果を表 1 に示した。

【0162】

(比較例 4)

[Cs / MgO への Ru の担持]

実施例 1 で用いられた $\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ に代えて、 Cs を添加した MgO (Cs / MgO と表記する) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法により、5 wt % $\text{Cs} - \text{Ru} / \text{MgO}$ 触媒 (Cs / Ru 元素比 = 1) を調製した。

30

【0163】

[$\text{Cs} - \text{Ru} / \text{MgO}$ を用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

実施例 1 と同様の方法および条件により、アンモニア合成反応を実施した。300℃、0.9 MPa におけるアンモニアの合成速度は表 1 に示すとおり、 $0.55 \text{ mmol} / \text{g} / \text{hr}$ であった。結果を表 1 に示した。

また、実施例 1 と同様の方法および条件により、アンモニア生成速度の反応温度依存性を評価した。結果を図 4 に示した。

40

【0164】

(比較例 5)

[CeO_2 への Ru の担持]

実施例 1 で用いられた $\text{BaCe}_{2-x}\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ に代えて、 CeO_2 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法により、5 wt % Ru / CeO_2 触媒を調製した。

【0165】

[Ru / CeO_2 を用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

実施例 1 と同様の方法および条件により、アンモニア合成反応を実施した。300℃、0.9 MPa におけるアンモニアの合成速度は表 1 に示すとおり、 $0.72 \text{ mmol} /$

50

g/h rであった。結果を表1に示した。

また、実施例1と同様の方法および条件により、アンモニア生成速度の反応温度依存性を評価した。結果を図4に示した。

【0166】

(比較例6)

[C12A7: e-へのRuの担持]

実施例1で用いられたBaCe₂O_{4-x}H_yに代えて、C12A7: e-を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により、2wt% Ru/C12A7: e-触媒を調製した。

【0167】

[Ru/C12A7: e-を用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

実施例1と同様の方法および条件により、アンモニア合成反応を実施した。300℃、0.9 MPaにおけるアンモニアの合成速度は表1に示すとおり、0.76 mmol/g/h rであった。結果を表1に示した。

【0168】

(比較例7)

[Ca₂NへのRuの担持]

実施例1で用いられたBaCe₂O_{4-x}H_yに代えて、Ca₂Nを用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により、5wt% Ru/Ca₂N触媒を調製した。

【0169】

[Ru/Ca₂Nを用いたアンモニアの合成]

<アンモニア合成反応>

実施例1と同様の方法および条件により、アンモニア合成反応を実施した。300℃、0.9 MPaにおけるアンモニアの合成速度は表1に示すとおり、1.74 mmol/g/h rであった。結果を表1に示した。

【0170】

(実施例4～6)

[様々な温度で合成したBaCe₂O_{4-x}H_y粉末の評価]

実施例1で設定された水素気流中での加熱処理温度である600℃に代えて、それぞれ表2に示す加熱処理温度を用いること以外は、実施例1と同様の方法により、BaCe₂O_{4-x}H_y粉末を調製した。

【0171】

<BaCe₂O_{4-x}H_y粉末のXRD>

上述した方法により実施例1、4～6において合成した試料のXRDの回折パターンを図2に示す。600℃より低温で合成した試料では、複数のピークが混在した回折パターンが観察され、単相の試料は得られなかった。一方、600℃以上で合成した試料では、観察された回折パターンから、BaCe₂O₄とほぼ同じ単相の材料が得られたことがわかった。また、本手法で合成した試料は、いずれもBaCe₂O₄と比較して、低角度側にピークがシフトすることがわかった。これは、BaCe₂O₄の酸素のサイトにイオン半径の大きい水素が入ったためであると考えられる。さらに、実施例4で合成したBaCe₂O_{4-x}H_y粉末を大気中または水中に2日間保管しても、XRDの回折パターンは全く変化せず、試料の色(赤褐色)も維持されたままであることがわかった(図3)。そして本材料は、水や大気中でも安定な酸水素化物であることが明らかとなった。

【0172】

<BaCe₂O_{4-x}H_yに含まれる水素の定量>

600℃(実施例1)及び800℃(実施例4)で合成したBaCe₂O_{4-x}H_yを、昇温脱離分析装置(BELCAT A)で分析した結果を図6に示す。100℃付近から水素の脱離が観察され、700℃付近で最大値を示し、800℃程度まで水素の脱離が観察された。脱離した水素量から600℃及び800℃で合成した試料は、それぞれBaC

10

20

30

40

50

$\text{e}_2\text{O}_{3.33}\text{H}_{1.34}$ 、 $\text{BaCe}_2\text{O}_{3.62}\text{H}_{0.76}$ （但し、全てのCeの酸化数を3価とする。）と表すことができる。（全てのCeの酸化数を3価とするため、酸素の値は最大3であると考えられる。また、電荷のバランスを考えるとアニオンサイトに電子が存在すると仮定している場合、 $\text{BaCe}_2\text{O}_3\text{H}_{1.34}\text{e}_{1.67}$ 、 $\text{BaCe}_2\text{O}_{3.62}\text{H}_{0.76}\text{e}_{1.38}$ と表すこともできる。この電子が孤立して存在するか、CeやBaの価数を減少させているかは、2つの可能性がある」と推測する。）

【0173】

[$\text{BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ へのRuの担持]

実施例1で用いられた $\text{BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ に代えて、実施例4～6で得られた粉末状の $\text{BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により、 $\text{BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ にRuを固定した担持物（以下、 $\text{Ru}/\text{BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ ）を得た。

10

【0174】

[$\text{Ru}/\text{BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ を用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

実施例4で用いられた $\text{Ru}/\text{BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ を触媒として用いたこと以外は実施例1と同様の方法および条件下により、アンモニア合成反応を行った。因みに、実施例5と実施例6との両者において、用いられた $\text{BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ に多くの不純物が含まれていたため、その触媒活性については調べなかった。

20

【0175】

<アンモニアの生成速度>

実施例1と同様の方法により、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イオンクロマトグラフを用いて測定した結果、アンモニアの合成速度は 1.15 mmol/g/hr であった。実施例4におけるアンモニア生成速度は、実施例1におけるアンモニア生成速度よりも遅かった。

【0176】

（実施例7）

[$\text{BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ 粉末からなるアンモニア合成用触媒]

実施例1で得られた $\text{BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ の粉末を、遷移金属を担持せず、そのままアンモニア合成用触媒として用いた（担持金属を含まない）。

30

【0177】

[$\text{BaCe}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ 粉末を用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

400°C を用いること以外は実施例1と同様な方法および条件により、アンモニア合成反応を行った。 400°C 、 0.9 MPa におけるアンモニアの合成速度は 0.4 mmol/g/hr であった。また、実施例1と同様の方法および条件により、アンモニア生成速度の反応温度依存性を評価した。結果を図5に示した。

【0178】

【表 1】

表1	触媒	触媒活性 (NH ₃ 合成速度)
		(mmol/g/h)
実施例1	Ru/BaCe ₂ O _{4-x} H _y	5.66
実施例2	Co/BaCe ₂ O _{4-x} H _y	2.43
実施例3	Fe/BaCe ₂ O _{4-x} H _y	1.78
比較例1	Ru/BaCeO ₃	0.63
比較例2	Co/BaCeO ₃	0
比較例3	Fe/BaCeO ₃	0
比較例4	Cs-Ru/MgO	0.55
比較例5	Ru/CeO ₂	0.72
比較例6	Ru/C12A7:e ⁻	0.76
比較例7	Ru/Ca ₂ NH	1.74

【0179】

表1の実施例及び比較例の反応条件は以下である。

触媒量：0.1g、反応温度：300℃、反応ガス流量：60mL/min、

反応ガス組成：N₂/H₂ = 1/3 (v/v)、反応圧力：0.9MPa。

【0180】

【表 2】

表2	BaCe ₂ O _{4-x} H _y 粉末合成時の 加熱処理温度
	(°C)
実施例1	600
実施例4	800
実施例5	500
実施例6	400

【0181】

(実施例8)

<Ba₂SiO_{4-x}H_y粉末の合成>

SiO₂を600℃で真空加熱処理することにより、表面に吸着している水などを除去した。得られた脱水処理後のSiO₂と、BaH₂とを、Arグローブボックス中で、SiとBaとのモル比が1：2になるように、メノウ乳鉢を用いて混合した。得られた混合物の粉体をH₂気流中で、650℃で20時間加熱処理を行うことにより、黒色の粉末状のBa₂SiO_{4-x}H_yを得た。

【0182】

<Ba₂SiO_{4-x}H_y粉末のXRD>

上述した方法を用いて合成した試料のXRDの回折パターンを図7に示す。当該試料では、観察された回折パターンから、Ba₂SiO₄とほぼ同じ単相の材料が得られることがわかった。また、本手法を用いて合成した試料は、いずれもBa₂SiO₄と比較して、低角度側にピークがシフトすることがわかった。これは、Si⁴⁺よりも低価数のSiが形成され、イオン半径が大きくなったためであると考えられる。

【0183】

<Ba₂SiO_{4-x}H_yに含まれる水素の定量>

合成したBa₂SiO_{4-x}H_yを、昇温脱離分析装置(BELCAT A)で分析した結果を図8に示す。50℃付近から水素の脱離が観察され、730℃付近で最大値を示し、800℃程度まで水素の脱離が観察された。脱離した水素の量から合成した試料はBa₂SiO_{2.66}H_{2.68}と表すことができる(但し、全てのSiの酸化数を4価とする。)(原料がSiO₂であるため、酸素の値は最大2であると考えられる。また、電荷のバランスを考えるとアニオンサイトに電子が存在すると仮定している場合には、Ba₂SiO₂H_{2.68}e_{1.32}と表すこともできる。この電子が孤立して存在するか、SiやBaの価数を減少させているかは、2つの可能性があると考えられる。)

【0184】

[Ba₂SiO_{4-x}H_yへのRuの担持]

前記の方法で得られた粉末状のBa₂SiO_{4-x}H_y 0.50gと、Ru₃(CO)₁₂(Aldrich社製、99%) 0.056g(Ba₂SiO_{4-x}H_yに対し、担持される金属Ruとして5質量%に相当)とを、シリカガラス管内に挿入し、これを水素+窒素気流中(N₂:H₂=1:3、流量:8 ml/min)200℃まで2時間昇温した。その後引き続き400℃まで2時間昇温し、次いで400℃で2時間加熱することにより、Ba₂SiO_{4-x}H_yにRuを固定した担持物(以下、Ru/Ba₂SiO_{4-x}H_y)を得た。

次に、以下の実施例において、得られた担持物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なった。

【0185】

[Ru担持Ba₂SiO_{4-x}H_yを用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

前記Ru/Ba₂SiO_{4-x}H_yを触媒とし、この触媒を窒素と水素との混合ガスと接触させることにより、アンモニア合成反応を行った。前記Ru/Ba₂SiO_{4-x}H_y 0.1gをSUS製反応管に詰め、これを備える固定床流通式反応装置を用いてアンモニア合成反応を行った。原料の窒素ガスの水分濃度と原料の水素ガスの水分濃度とは、それぞれ検出限界以下であった。この反応時の両原料ガスの流量は、窒素が15 mL/minであり、水素が45 mL/min(計60 mL/min)であった。またこの反応時の反応圧力は0.9 MPaであり、反応温度は300℃であり、反応時間は30時間であった。

【0186】

<アンモニアの生成速度>

前記固定床流通式反応装置から出てきたガスを0.005 M硫酸水溶液中にバブリングさせることにより、前記ガス中のアンモニアを前記硫酸水溶液中に溶解させた後、生じたアンモニウムイオンを、イオンクロマトグラフを用いた前記の方法により定量した。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イオンクロマトグラフを用いて測定した結果、アンモニア生成速度は10.95 mmol/g/hrであった。結果を表3に示した。

【0187】

【表 3】

表3	触媒	触媒活性 (NH ₃ 合成速度)
		(mmol/g/h)
実施例8	Ru/Ba ₂ SiO _{4-x} H _y	10.95
実施例9	Ru/BaAl ₂ O _{4-x} H _y	2.20
実施例10	Ru/BaTiO _{3-x} H _y	3.67
実施例11	Ru/BaZrO _{3-x} H _y	3.73
実施例12	Ru/SrZrO _{3-x} H _y	3.56

【0188】

表3の実施例の反応条件は以下である。

触媒量：0.1g、反応温度：300℃、反応ガス流量：60mL/min、

反応ガス組成：N₂/H₂ = 1/3 (v/v)、反応圧力：0.9MPa。

【0189】

(実施例9)

20

<BaAl₂O_{4-x}H_y粉末の合成>

Al₂O₃を600℃で真空加熱処理することにより、表面に吸着している水などを除去した。得られた脱水処理後のAl₂O₃とBaH₂とを、Arグローブボックス中で、AlとBaとのモル比が2：1になるように、メノウ乳鉢を用いて混合した。得られた混合物の粉体をH₂気流中で、800℃で20時間加熱処理を行うことにより、黒色の粉末状のBaAl₂O_{4-x}H_yを得た。

【0190】

<BaAl₂O_{4-x}H_y粉末のXRD>

上述した方法を用いて合成した試料のXRDの回折パターンを図9に示す。当該試料では、観察された回折パターンから、BaAl₂O₄とほぼ同じ単相の材料が得られることがわかった。また、本手法を用いて合成した試料は、いずれもBaAl₂O₄と比較して、低角度側にピークがシフトすることがわかった。これは、Al³⁺よりも低価数のAlが形成され、イオン半径が大きくなったためであると考えられる。

30

【0191】

<BaAl₂O_{4-x}H_yに含まれる水素の定量>

合成したBaAl₂O_{4-x}H_yを、昇温脱離分析装置(BELCAT A)で分析した結果を図10に示す。50℃付近から水素の脱離が観察され、600℃付近で最大値を示し、1000℃程度まで水素の脱離が観察された。脱離した水素の量から合成した試料はBaAl₂O_{3.89}H_{0.22}と表すことができる(但し、全てのAlの酸化数を3価とする。)(原料がAl₂O₃であるため、酸素の値は最大3であると考えられる。また、電荷のバランスを考えるとアニオンサイトに電子が存在すると仮定している場合には、BaAl₂O_{3.89}H_{0.22}e_{1.78}と表すこともできる。この電子が孤立して存在するか、AlやBaの価数を減少させているかは、2つの可能性があると考えられる。)

40

【0192】

[BaAl₂O_{4-x}H_yへのRuの担持]

前記の方法で得られた粉末状のBaAl₂O_{4-x}H_y 0.50gと、Ru₃(CO)₁₂(Alldrich社製、99%) 0.056g(BaAl₂O_{4-x}H_yに対し、担持される金属Ruとして5質量%に相当)とを、シリカガラス管内に挿入し、これを水素+窒素気流中(N₂:H₂ = 1:3、流量:8 mL/min) 200℃まで2時間

50

昇温した。その後引き続き400℃まで2時間昇温し、次いで400℃で2時間加熱することにより、 $\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ にRuを固定した担持物（以下、 $\text{Ru}/\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ ）を得た。

次に、以下の実施例において、選られた担持物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なった。

【0193】

〔Ru担持 $\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ を用いたアンモニア合成〕

<アンモニア合成反応>

前記 $\text{Ru}/\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ を触媒とし、この触媒を窒素と水素との混合ガスと接触させることにより、アンモニア合成反応を行った。前記 $\text{Ru}/\text{BaAl}_2\text{O}_{4-x}\text{H}_y$ 0.1gをSUS製反応管に詰め、これを備える固定床流通式反応装置を用いてアンモニア合成反応を行った。原料の窒素ガスの水分濃度と原料の水素ガスの水分濃度とは、それぞれ検出限界以下であった。この反応時の両原料ガスの流量は、窒素が15mL/minであり、水素が45mL/min（計60mL/min）であった。またこの反応時の反応圧力は0.9MPaであり、反応温度は300℃であり、反応時間は30時間であった。

10

【0194】

<アンモニアの生成速度>

前記固定床流通式反応装置から出てきたガスを0.005M硫酸水溶液中にバブリングさせることにより、前記ガス中のアンモニアを前記硫酸水溶液中に溶解させた後、生じたアンモニウムイオンを、イオンクロマトグラフを用いた前記の方法により定量した。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イオンクロマトグラフを用いて測定した結果、アンモニア生成速度は2.20mmol/g/hrであった。結果を表3に示した。

20

【0195】

（実施例10）

< $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_y$ 粉末の合成>

TiO_2 を600℃で真空加熱処理することにより、表面に吸着している水などを除去した。選られた脱水処理後の TiO_2 と、 BaH_2 とを、Arグローブボックス中で、TiとBaとのモル比が1:1になるように、メノウ乳鉢を用いて混合した。得られた混合物の粉体を H_2 気流中で、800℃で20時間加熱処理を行うことにより、黒色の粉末状の $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_y$ を得た。

30

【0196】

< $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_y$ 粉末のXRD>

上述した方法を用いて合成した試料のXRDの回折パターンを図11に示す。当該試料では、観察された回折パターンから、 BaTiO_3 とほぼ同じ単相の材料が得られることがわかった。また、本手法を用いて合成した試料は、いずれも BaTiO_3 と比較して、低角度側にピークがシフトすることがわかった。これは、 Ti^{4+} よりも低価数のTiが形成され、イオン半径が大きくなったためであると考えられる。

40

【0197】

< $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_y$ に含まれる水素の定量>

合成した $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_y$ を、昇温脱離分析装置（BELCATA）で分析した結果を図12に示す。150℃付近から水素の脱離が観察され、500℃付近で最大値を示し、950℃程度まで水素の脱離が観察された。脱離した水素の量から合成した試料は $\text{BaTiO}_{2.33}\text{H}_{1.33}$ と表すことができる（但し、全てのTiの酸化数を4価とする。）。これは、陰山グループ（非特許文献1～2）が報告している（ $\text{BaTiO}_{2.5}\text{H}_{0.5}$ ）よりも高濃度でヒドリドイオンが導入されていることが分かる。（原料が TiO_2 であるため、酸素の値は最大2であると考えられる。また、電荷のバランスを考えるとアニオンサイトに電子が存在すると仮定している場合には、 $\text{BaTiO}_2\text{H}_{1.33}\text{e}_{0.67}$ と表すこともできる。この電子が孤立して存在するか、TiやBaの価数を減少

50

させているかは、2つの可能性があると推測する。)

【0198】

[BaTiO_{3-x}H_y へのRuの担持]

前記の方法で得られた粉末状のBaTiO_{3-x}H_y 0.50gと、Ru₃(CO)₁₂ (Aldrich社製、99%) 0.056g (BaTiO_{3-x}H_yに対し、担持される金属Ruとして5質量%に相当)とを、シリカガラス管内に挿入し、これを水素+窒素気流中(N₂:H₂=1:3、流量:8ml/min) 200℃まで2時間昇温した。その後引き続き400℃まで2時間昇温し、次いで400℃で2時間加熱することにより、BaTiO_{3-x}H_yにRuを固定した担持物(以下、Ru/BaTiO_{3-x}H_y)を得た。

10

次に、以下の実施例において、選られた担持物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なった。

【0199】

[Ru担持BaTiO_{3-x}H_yを用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

前記Ru/BaTiO_{3-x}H_yを触媒とし、この触媒を窒素と水素との混合ガスと接触させることにより、アンモニア合成反応を行った。前記Ru/BaTiO_{3-x}H_y

0.1gをSUS製反応管に詰め、これを備える固定床流通式反応装置を用いてアンモニア合成反応を行った。原料の窒素ガスの水分濃度と原料の水素ガスの水分濃度とは、それぞれ検出限界以下であった。この反応時の両原料ガスの流量は、窒素が15ml/minであり、水素が45ml/min(計60ml/min)であった。またこの反応時の反応圧力は0.9MPaであり、反応温度は300℃であり、反応時間は30時間であった。

20

【0200】

<アンモニアの生成速度>

前記固定床流通式反応装置から出てきたガスを0.005M硫酸水溶液中にバブリングさせることにより、前記ガス中のアンモニアを前記硫酸水溶液中に溶解させた後、生じたアンモニウムイオンを、イオンクロマトグラフを用いた前記の方法により定量した。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イオンクロマトグラフを用いて測定した結果、アンモニア生成速度は3.67mmol/g/hrであった。結果を表3に示した。

30

【0201】

(実施例11)

<BaZrO_{3-x}H_y粉末の合成>

ZrO₂を600℃で真空加熱処理することにより、表面に吸着している水などを除去した。得られた脱水処理後のZrO₂と、BaH₂とを、Arグローブボックス中で、ZrとBaとのモル比が1:1になるように、メノウ乳鉢を用いて混合した。得られた混合物の粉体をH₂気流中で、800℃で20時間加熱処理を行うことにより、黒色の粉末状のBaZrO_{3-x}H_yを得た。

【0202】

<BaZrO_{3-x}H_y粉末のXRD>

上述した方法を用いて合成した試料のXRDの回折パターンを図13に示す。当該試料では、観察された回折パターンから、BaZrO₃とほぼ同じ単相の材料が得られることがわかった。しかしながら、不純物としてZrH₂が形成されることが分かった。また、本手法を用いて合成した試料は、いずれもBaZrO₃と比較して、やや高角度側にピークがシフトすることがわかった。この理由はよく分かっていない。

40

【0203】

<BaZrO_{3-x}H_yに含まれる水素の定量>

合成したBaZrO_{3-x}H_yを、昇温脱離分析装置(BELCAT A)で分析した結果を図12に示す。50℃付近から水素の脱離が観察され、600℃付近で最大値を示し

50

、1000℃程度まで水素の脱離が観察された。脱離した水素の量から合成した試料は $\text{BaZrO}_{2.19}\text{H}_{1.62}$ と表すことができる（但し、全てのZrの酸化数を4価とする。）。（原料が ZrO_2 であるため、酸素の値は最大2であると考えられる。また、電荷のバランスを考えるとアニオンサイトに電子が存在すると仮定している場合には、 $\text{BaZrO}_2\text{H}_{1.62}\text{e}_{0.38}$ と表すこともできる。この電子が孤立して存在するか、ZrやBaの価数を減少させているかは、2つの可能性があるかと推測する。）

【0204】

[BaZrO_{3-x}H_yへのRuの担持]

前記の方法で得られた粉末状のBaZrO_{3-x}H_y 0.50gと、Ru₃(CO)₁₂ (Aldrich社製、99%) 0.056g (BaZrO_{3-x}H_yに対し、担持される金属Ruとして5質量%に相当)とを、シリカガラス管内に挿入し、これを水素+窒素気流中(N₂:H₂=1:3、流量:8ml/min) 200℃まで2時間昇温した。その後引き続き400℃まで2時間昇温し、次いで400℃で2時間加熱することにより、BaZrO_{3-x}H_yにRuを固定した担持物(以下、Ru/BaZrO_{3-x}H_y)を得た。

10

次に、以下の実施例において、得られた担持物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なった。

【0205】

[Ru担持BaZrO_{3-x}H_yを用いたアンモニア合成]

<アンモニア合成反応>

20

前記Ru/BaZrO_{3-x}H_yを触媒とし、この触媒を窒素と水素との混合ガスと接触させることにより、アンモニア合成反応を行った。前記Ru/BaZrO_{3-x}H_y 0.1gをSUS製反応管に詰め、これを備える固定床流通式反応装置を用いてアンモニア合成反応を行った。原料の窒素ガスの水分濃度と原料の水素ガスの水分濃度とは、それぞれ検出限界以下であった。この反応時の両原料ガスの流量は、窒素が15ml/minであり、水素が45ml/min(計60ml/min)であった。またこの反応時の反応圧力は0.9MPaであり、反応温度は300℃であり、反応時間は30時間であった。

【0206】

<アンモニアの生成速度>

30

前記固定床流通式反応装置から出てきたガスを0.005M硫酸水溶液中にバブリングさせることにより、前記ガス中のアンモニアを前記硫酸水溶液中に溶解させた後、生じたアンモニウムイオンを、イオンクロマトグラフを用いた前記の方法により定量した。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イオンクロマトグラフを用いて測定した結果、アンモニア生成速度は3.73mmol/g/hrであった。結果を表3に示した。

【0207】

(実施例12)

<SrZrO_{3-x}H_y粉末の合成>

ZrO₂を600℃で真空加熱処理することにより、表面に吸着している水などを除去した。得られた脱水処理後のZrO₂と、SrH₂とを、Arグローブボックス中で、ZrとSrとのモル比が1:1になるように、メノウ乳鉢を用いて混合した。得られた混合物の粉体をH₂気流中で、800℃で20時間加熱処理を行うことにより、黒色の粉末状のSrZrO_{3-x}H_yを得た。

40

【0208】

<SrZrO_{3-x}H_y粉末のXRD>

上述した方法を用いて合成した試料のXRDの回折パターンを図15に示す。当該試料では、観察された回折パターンから、SrZrO₃とほぼ同じ単相の材料が得られることがわかった。しかしながら、不純物としてZrH₂が形成されることが分かった。また、本手法を用いて合成した試料は、いずれもSrZrO₃と比較して、やや高角度側にピー

50

クがシフトすることがわかった。この理由はよく分かっていない。

【0209】

＜SrZrO_{3-x}H_yに含まれる水素の定量＞

合成したBaZrO_{3-x}H_yを、昇温脱離分析装置（BELCAT A）で分析した結果を図16（データ取得中）に示す。50℃付近から水素の脱離が観察され、700～800℃付近で最大値を示し、1000℃程度まで水素の脱離が観察された。脱離した水素の量から合成した試料はSrZrO_{2.07}H_{1.86}と表すことができる（但し、全てのZrの酸化数を4価とする。）。（原料がZrO₂であるため、酸素の値は最大2であると考えられる。また、電荷のバランスを考えるとアニオンサイトに電子が存在すると仮定している場合には、SrZrO₂H_{1.86}e_{0.13}と表すこともできる。この電子が孤立して存在するか、ZrやBaの価数を減少させているかは、2つの可能性がある」と推測する。）

10

【0210】

〔SrZrO_{3-x}H_yへのRuの担持〕

前記の方法で得られた粉末状のSrZrO_{3-x}H_y 0.50gと、Ru₃(CO)₁₂（Aldrich社製、99%）0.056g（SrZrO_{3-x}H_yに対し、担持される金属Ruとして5質量%に相当）とを、シリカガラス管内に挿入し、これを水素+窒素気流中（N₂:H₂=1:3、流量:8ml/min）200℃まで2時間昇温した。その後引き続き400℃まで2時間昇温し、次いで400℃で2時間加熱することにより、SrZrO_{3-x}H_yにRuを固定した担持物（以下、Ru/BaZrO_{3-x}H_y）を得た。

20

次に、以下の実施例において、得られた担持物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なった。

【0211】

〔Ru担持SrZrO_{3-x}H_yを用いたアンモニア合成〕

＜アンモニア合成反応＞

前記Ru/SrZrO_{3-x}H_yを触媒とし、この触媒を窒素と水素との混合ガスと接触させることにより、アンモニア合成反応を行った。前記Ru/SrZrO_{3-x}H_y 0.1gをSUS製反応管に詰め、これを備える固定床流通式反応装置を用いてアンモニア合成反応を行った。原料の窒素ガスの水分濃度と原料の水素ガスの水分濃度とは、それぞれ検出限界以下であった。この反応時の両原料ガスの流量は、窒素が15ml/minであり、水素が45ml/min（計60ml/min）であった。またこの反応時の反応圧力は0.9MPaであり、反応温度は300℃であり、反応時間は30時間であった。

30

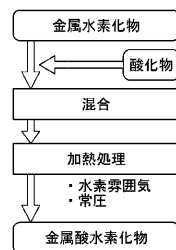
【0212】

＜アンモニアの生成速度＞

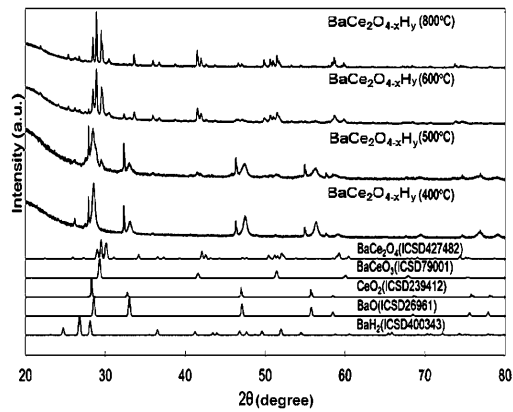
前記固定床流通式反応装置から出てきたガスを0.005M硫酸水溶液中にバブリングさせることにより、前記ガス中のアンモニアを前記硫酸水溶液中に溶解させた後、生じたアンモニウムイオンを、イオンクロマトグラフを用いた前記の方法により定量した。アンモニア合成反応によって生成したアンモニアの生成速度を経時的にイオンクロマトグラフを用いて測定した結果、アンモニア生成速度は3.56mmol/g/hrであった。結果を表3に示した。

40

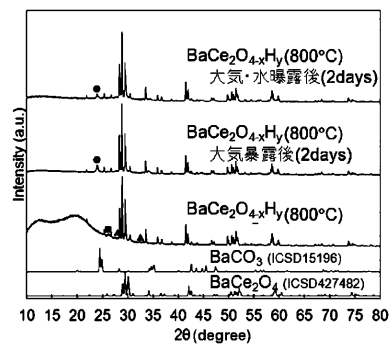
【図 1】



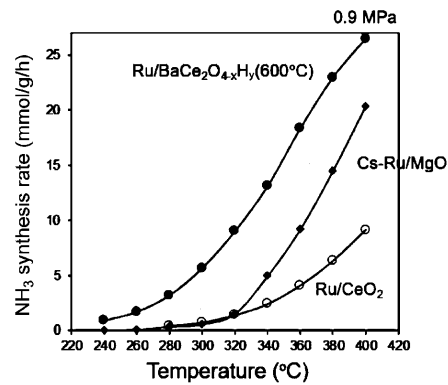
【図 2】



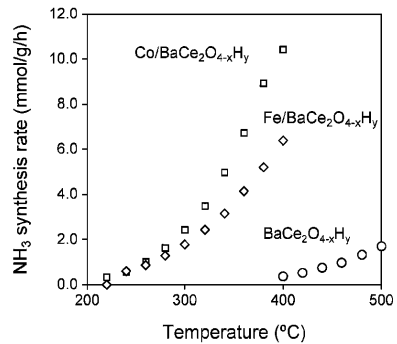
【図 3】



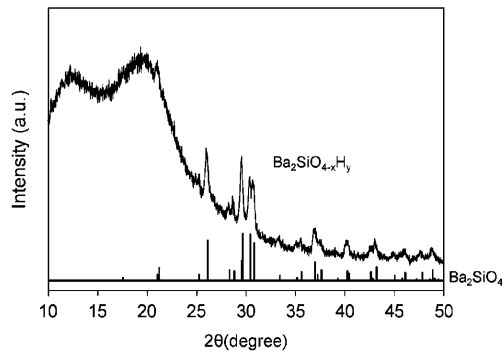
【図 4】



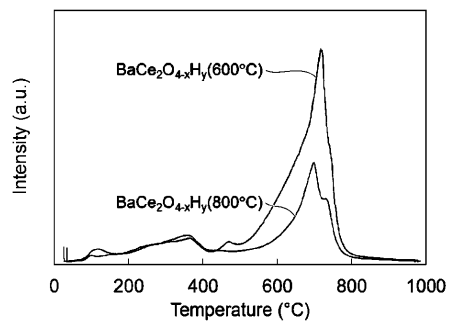
【図 5】



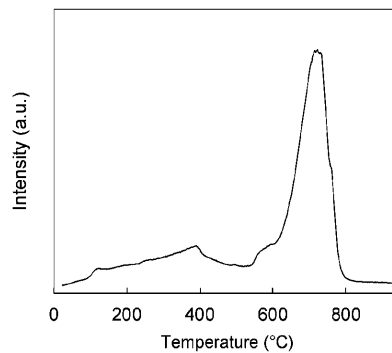
【図 7】



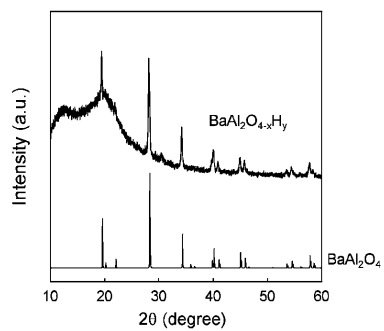
【図 6】



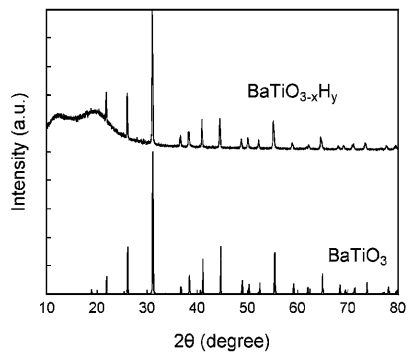
【図 8】



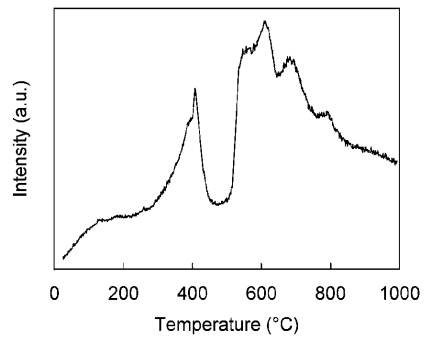
【図 9】



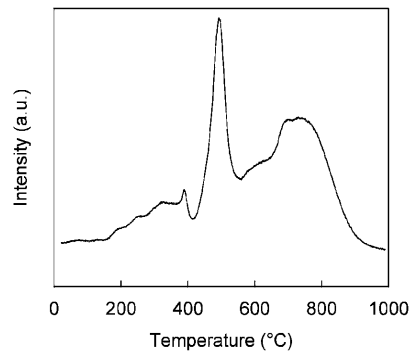
【図 1 1】



【図 1 0】

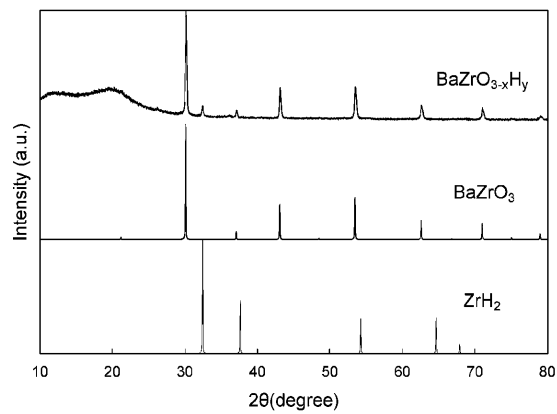


【図 1 2】

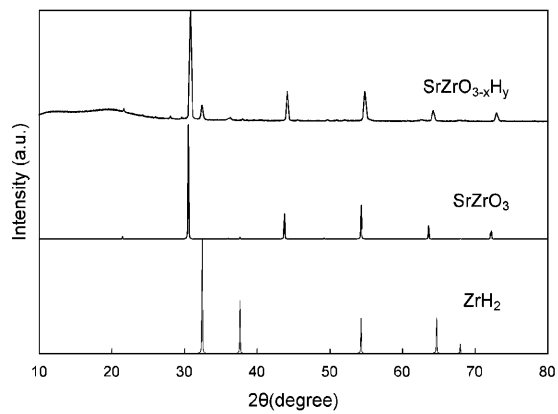


10

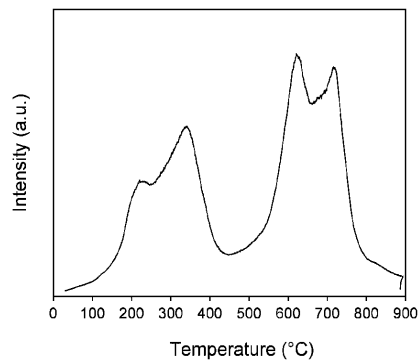
【図 1 3】



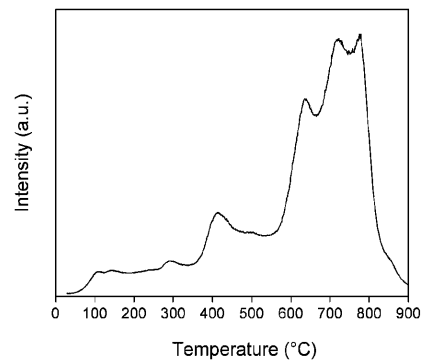
【図 1 5】



【図 1 4】



【図 1 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 1 B	33/00 (2006.01)	C 0 1 B 33/00
C 0 1 F	7/00 (2022.01)	C 0 1 F 7/00
C 0 1 G	25/00 (2006.01)	C 0 1 G 25/00

(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 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 大屋 彼野人
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 小笠原 気八
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 高島 龍
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 ▲高▼橋 真由

(56)参考文献 国際公開第2013/008705 (WO, A1)
特開2017-098067 (JP, A)
国際公開第2015/136954 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 F	1 7 / 3 0
C 0 1 C	1 / 0 4
B 0 1 J	2 3 / 6 3
B 0 1 J	2 3 / 8 3
B 0 1 J	2 3 / 5 8
C 0 1 B	3 3 / 0 0
C 0 1 F	7 / 0 0
C 0 1 G	2 5 / 0 0

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)