(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年2月6日(06.02.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/028379 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 21/082 (2006.01) *C01G 39/00* (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01) *C01G 49/00* (2006.01)
C01B 3/04 (2006.01) *C01G 53/00* (2006.01)
C01G 25/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/026562

(22) 国際出願日： 2024年7月25日(25.07.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-124281 2023年7月31日(31.07.2023) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人科学技術振興機構(**JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY**) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目１番８号 Saitama (JP).

(72) 発明者: 北野 政明 (**KITANO Masaaki**); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 細野 秀雄 (**HOSONO Hideo**); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). チョウ ジュウクン(**ZHANG Zhujun**); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 横山 壽治(**YOKOYAMA Toshiharu**); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (**MATSUNUMA Yasushi** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** BARIUM NITRIDE, METAL CARRIER, AND AMMONIA DECOMPOSITION CATALYST

(54) 発明の名称： バリウム窒化物、金属担持物及びアンモニア分解触媒

(57) **Abstract:** Provided is an ammonia decomposition catalyst that has a high ammonia decomposition activity even at a low reaction temperature and a low reaction pressure, and has stable catalyst characteristics even when repeatedly used in reactions after being exposed to water or the atmosphere. A barium nitride according to the present invention is represented by general formula (1). (1): $BaAN_{2-x}$ (In general formula (1), A is at least one type of element selected from the group consisting of Si, Fe, Ni, Mo, and Zr, and x represents a numerical value represented by $0 \leq x < 2.0$.)

(57) 要約：低い反応温度かつ低い反応圧力でも高いアンモニア分解活性を有し、また大気中、水中に暴露した後に反応に繰り返し用いても触媒特性の安定性を有するようなアンモニア分解触媒を提供する。本発明のバリウム窒化物は下記一般式（１）で表わされる。 $BaAN_{2-x}$ （１）（前記一般式（１）において、Ａは、Ｓｉ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｏ及びＺｒからなる群から選択される少なくとも１種であり、ｘは、０≦ｘ＜２．０で表わされる数値を表す。）

WO 2025/028379 A1

明　細　書

発明の名称：

バリウム窒化物、金属担持物及びアンモニア分解触媒

技術分野

[0001] 本発明は、バリウム窒化物、金属担持物及びアンモニア分解触媒に関する。

本願は、２０２３年７月３１日に、日本に出願された特願２０２３－１２４２８１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] アンモニア分解は、吸熱反応であり高温になるほど熱力学的に生成物側に有利となる。ルシャトリエの原理から低圧の方が生成物側に有利である。この点は、発熱反応であるアンモニア合成と大きく異なり、アンモニア合成では低温ほど熱力学的にアンモニア生成側に有利であり、高圧ほど生成物側に有利である。また、アンモニア合成では、一般的にN_2分子解離過程が律速段階である。一方、アンモニア分解では、Ｎ－Ｈ結合切断は比較的容易に進行し、金属上の原子状窒素種がN_2分子として会合脱離する過程が律速段階と言われている。

[0003] アンモニア分解反応において通常酸化物や炭素などにＮｉを固定した触媒では、例えば、６００℃以上の高温にしてはじめてアンモニア転化率が９０％を超えるものが多い。そのようなＮｉ系触媒は、Ｒｕ系触媒と比較すると用いられる反応温度領域が１００℃～２００℃程度高くなる（例えば、特許文献１）。

[0004] 一方、担持金属としてＲｕの代わりにＮｉ担持ＣａＮＨ触媒を用いても、アンモニアを分解することができることが報告されている（例えば非特許文献１）。これは、Ｎｉ表面が活性点ではなく、担体であるＣａＮＨ上のＮＨ欠陥に生じる電子によってアンモニア分子が直接活性化されるためであると考えられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１９－１６７２６５号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Ｏｇａｓａｗａｒａ，Ｋｉｙａ ｅｔ ａｌ．，“Ａｍｍｏｎｉａ Ｄｅｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎ ｏｖｅｒ ＣａＮＨ－Ｓｕｐｐｏｒｔｅｄ Ｎｉ Ｃａｔａｌｙｓｔｓ ｖｉａ ａｎ ＮＨ２－－Ｖａｃａｎｃｙ－Ｍｅｄｉａｔｅｄ Ｍａｒｓ－ｖａｎ Ｋｒｅｖｅｌｅｎ Ｍｅｃｈａｎｉｓｍ” ＡＣＳ Ｃａｔａｌ．，１１，１７，ｐ．１１００５－１１０１５（２０２１）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１に記載されるような担持金属触媒は、通常、活性炭等の炭素質担体や、無機酸化物担体を用いている。しかしながら、これらの担持金属触媒は、とくに担持金属種が非Ｒｕの場合反応活性が低く、実用に用いるには不十分な性能しか有していない。一方、非特許文献１に記載されるようなＮｉ担持金属触媒は、反応活性が高いが、Ｎｉ担持ＣａＮＨ触媒は大気中不安定であり、大気中の酸素や水分と反応しＣａＮＨが酸化され変質する。

すなわち、低い反応温度かつ低い反応圧力でも高いアンモニア分解活性を有し、また大気中、水中に暴露した後に反応に繰り返し用いても触媒特性の安定性を有するようなアンモニア分解触媒が求められている。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、バリウム窒化物に、遷移金属を担持させることにより、反応活性の向上と触媒特性の安定化とを両立させることができるアンモニア分解触媒を見出し、本発明に至った。

[0009] すなわち本発明の要旨は、以下である。

［１］ 下記一般式（１）で表わされるバリウム窒化物。

$BaAN_{2-x}$ （1）

（前記一般式（1）において、Aは、Ｓｉ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｏ及びＺｒからなる群から選択される少なくとも１種であり、ｘは、０≦ｘ＜２．０で表わされる数値を表す。）

［２］　前記一般式（１）において、ＡがＳｉである、［１］に記載のバリウム窒化物。

［３］　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、［１］又は［２］に記載のバリウム窒化物を含有する金属担持物。

［４］　前記遷移金属が、周期表第８族、９族及び１０族金属元素から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする［３］に記載の金属担持物。

［５］　前記遷移金属が、Ｒｕ、Ｎｉ、Ｆｅ、及びＣｏからなる群から選択される少なくとも１種であることを特徴とする［３］に記載の金属担持物。

［６］　前記遷移金属が、Ｒｕ及びＮｉからなる群から選択される少なくとも１種であることを特徴とする［３］に記載の金属担持物。

［７］　［１］又は［２］に記載のバリウム窒化物を含有する、アンモニア分解触媒。

［８］　［３］～［６］の何れかに記載の金属担持物を含有する、アンモニア分解触媒。

［９］　［７］に記載のアンモニア分解触媒をアンモニアに接触させる工程と、前記工程により生じた水素を回収する工程を含む、水素の製造方法。

［１０］　［８］に記載のアンモニア分解触媒をアンモニアに接触させる工程と、前記工程により生じた水素を回収する工程を含む、水素の製造方法。

［１１］　アンモニア分解触媒として、［１］又は［２］に記載のバリウム窒化物の使用。

［１２］　アンモニア分解触媒として、［３］～［６］の何れかに記載の金属担持物の使用。

発明の効果

[0010] 本発明のアンモニア分解触媒は、低い反応温度かつ低い反応圧力でも高いアンモニア分解活性を有し、また大気中、水中に暴露した後に反応に繰り返し用いても触媒特性の安定性を有するようなアンモニア分解触媒として好適である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例１のＢａＳｉN_{2-x}の製造方法を示す反応式である。

[図2]実施例１で合成したＢａＳｉN_{2-x}のＸＲＤ結果を示す図である。

[図3]実施例１、比較例１及び２におけるアンモニア分解効率の反応温度依存性を示すグラフである。

[図4]実施例１～実施例４におけるアンモニア分解効率の反応温度依存性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] ［バリウム窒化物］

本発明の一実施形態（本実施形態）のバリウム窒化物は、下記一般式（１）で表わされるバリウム窒化物。

[0013] $BaAN_{2-x}$ （１）

[0014] 前記一般式（１）において、Ａは、Ｓｉ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｏ及びＺｒからなる群から選択される少なくとも１種であり、ｘは、０≦ｘ＜２．０で表わされる数値を表す。ｘは、０≦ｘ＜１．０で表わされる数値を表すことが好ましく、ｘは、０≦ｘ＜０．３で表わされる数値を表すことがより好ましい。

[0015] 前記一般式（１）において、ＡがＳｉであることが好ましい。すなわち、本実施形態のバリウム窒化物は、一般式（２）で表わされるバリウム窒化物であることが好ましい。

[0016] $BaSiN_{2-x}$ （２）

前記一般式（２）において、ｘは、０≦ｘ＜２．０で表わされる数値を表す。ｘは、０≦ｘ＜１．０で表わされる数値を表すことが好ましく、ｘは、０≦ｘ＜０．３で表わされる数値を表すことがより好ましい。

[0017] 本発明のバリウム窒化物に含まれている窒素の量は、特に限定がない。

xは、バリウム窒化物が電荷中性であるように、例えば、Baの価数＋Aの価数＋［Nの価数×（2－x）］＝0であることが好ましい。

[0018] 本発明のバリウム窒化物の具体例としては、例えば、$BaSiN_{1.78}$、$BaFe_{0.33}N$、BaNiN、$BaMo_{0.33}N_{1.33}$、$BaZrN_2$等が挙げられる。

[0019] ＜バリウム窒化物の製造方法＞

本発明の下記一般式（1）で表わされるバリウム窒化物を製造する方法は、アルゴン又は窒素雰囲気下、Ba_2Nと、下記一般式（3）で表わされる窒化物又は金属とを加熱する工程を含む。

[0020] A_sN_t （3）

（前記一般式（3）において、sは、1～3の数値を表す。tは、0～4の数値を表す。）

[0021] 前記一般式（3）において、Aは、Si、Fe、Ni、Mo及びZrからなる群から選択される少なくとも1種である。

上記一般式（3）で表わされる窒化物の具体例としては、例えば、Si_3N_4、Fe_3N_4、Ni、Mo_2N、ZrN等が挙げられる。

[0022] 前記一般式（3）において、AがSiであることが好ましい。すなわち、本実施形態のバリウム窒化物は、アルゴン又は窒素雰囲気下、Ba_2Nと、Si_3N_4とを加熱する工程を含むことが好ましい。

[0023] 上記加熱工程において、加熱温度が600℃～1000℃の範囲で好ましく、700℃～1000℃の範囲でより好ましく、800℃～900℃の範囲で更に好ましい。例えば、後に説明する実施例では、加熱温度が800℃であった。アルゴン又は窒素雰囲気の気圧が0．01MPa～3．0MPaの範囲で好ましく、0．1MPa～1．0MPaの範囲でより好ましい。アルゴン又は窒素を反応容器に充填してもよく、アルゴン又は窒素を反応容器にフローしてもよい。反応時間は特に限定されなく、1～100時間が好ましく、2～50時間がより好ましく、5～20時間が更に好ましい。例えば

、後に説明する実施例では、加熱温度８００℃、反応時間が２０時間であった。

[0024] 本発明の製造方法の原料である、Ba_2N及び上記一般式（３）で表わされる窒化物又は金属は、市販の製品を用いても良く、また公知の方法で製造することができる。市販の製品である原料としては、例えば、高純度化学製のSi_3N_4（＞９９．９％）、高純度化学製のFe_3N_4（９９．９％）、高純度化学製のＮｉ（９９．９％）、高純度化学製のＺｒＮ（９８％）等が挙げられる。

一方、公知の方法で製造される原料としては、例えば、Ba_2Nの場合には、Ａｌｄｒｉｃｈ製の金属Ｂａ（９９．９９％）を原料にして、これをN_2雰囲気下６００℃１６時間加熱することにより合成してもよい。また、Mo_2Nの場合には、高純度化学製のMoO_3（９９．８％）を原料にして、これをアンモニア気流下７００℃で１５時間加熱することより合成してもよい。

[0025] 詳細な製造方法は、後述の各実施形態で説明する。例えば、Ba_2Nと所望のバリウム窒化物に対応する窒化物とをアルゴン又は窒素雰囲気で加熱する工程とを含むことができる。

[0026] 前記加熱工程における処理条件としては、例えば、アルゴン充填で６００℃以上１０００℃以下で１～５０時間、好ましくは７００℃以上１０００℃以下で２～３０時間、より好ましくは８００℃以上９００℃以下で５～２０時間加熱処理する方法が挙げられる。また、窒素気流中で６００℃以上１０００℃以下で１～５０時間、好ましくは７００℃以上１０００℃以下で２～３０時間、より好ましくは８００℃以上９００℃以下で５～２０時間の加熱処理条件が挙げられる。

[0027] ＜バリウム窒化物に含まれる窒素の定量＞

このようにして製造されたバリウム窒化物である$BaAN_{2-x}$を、例えば、ＣＨＮ元素分析装置で分析することにより、供試物中の窒素の量を求めることができる。

[0028] （金属担持物）

本発明の一実施形態（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、下記一般式（１）で表わされるバリウム窒化物である。

[0029] $BaAN_{2-x}$ （１）

[0030] 前記一般式（１）において、Ａは、Ｓｉ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｏ及びＺｒからなる群から選択される少なくとも１種であり、ｘは、０≦ｘ＜２．０で表わされる数値を表す。

[0031] ［バリウム窒化物］

本実施形態の金属担持物に含まれている前記バリウム窒化物は、上記説明した本実施形態のバリウム窒化物であることが好ましい。

[0032] ［遷移金属］

本実施形態において用いられる遷移金属は、特に限定されるものではないが、周期表第８族、９族及び１０族金属元素から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

また具体的な金属元素としては、特に限定はされないが、例えば、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｍｎ、Ｒｅ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｏｓ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔが挙げられる。好ましくは、窒素との結合エネルギーが高い点で、Ｍｏ、Ｒｅ、Ｆｅ、Ｒｕ、Ｏｓ、Ｃｏ、Ｎｉが挙げられ、より好ましくは、Ｒｕ、Ｃｏ、ＦｅまたはＮｉが挙げられる。高い反応活性を有する点では、Ｒｕが好ましい。また、経済性なども重視する場合には、例えば、Ｎｉ、ＣｏやＦｅが好ましい。

前記の各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。またこれらの元素の金属間化合物、例えば、Co_3Mo_3N、Fe_3Mo_3N、Ni_2Mo_3N、Mo_2N等を用いることもできる。好ましくは各元素を単独又は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製造上での操作性やコストの面で有利である。

[0033] 前記遷移金属の担持量は、特に限定はされないが、通常、前記担体１００質量部に対して、０．０１質量部（０．０１質量％）以上、好ましく０．５

質量部（０．５質量％）以上、より好ましくは１質量部（１質量％）以上、更に好ましくは２質量部（２質量％）以上である。また、通常５０質量部（５０質量％）以下、好ましく４０質量部（４０質量％）以下、より好ましくは３０質量部（３０質量％）以下、更に好ましくは２０質量部（２０質量％）以下である。前記下限値以上であれば、本発明の効果が好ましく得られる。一方、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期待される。

[0034] ＜バリウム窒化物への遷移金属の担持方法＞

バリウム窒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、以下の（Ｉ）および（ＩＩ）の工程により、$BaAN_{2-x}$に金属を固定した担持物（以下、Ｍ／$BaAN_{2-x}$）を得ることができる。

（Ｉ）前記の方法で得られた粉末状の上記一般式（１）で表わされるバリウム窒化物（$BaAN_{2-x}$）と、担持される金属の化合物とを混合する工程。

（ＩＩ）前記工程で得られる混合物を、水素を含むガス雰囲気下で２５０℃、０．５～４時間加熱し、金属化合物を熱分解する工程。

[0035] 例えば、$BaAN_{2-x}$と前記担体にＲｕ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ等の遷移金属の化合物である$Ru_3(CO)_{12}$、$Co_2(CO)_8$、$Fe_2(CO)_9$、$Ni(C_5H_5)_2$を用いて、金属担持物Ｒｕ担持$BaAN_{2-x}$（Ｒｕ／$BaAN_{2-x}$と略記）、Ｃｏ担持$BaAN_{2-x}$（Ｃｏ／$BaAN_{2-x}$と略記）、Ｆｅ担持$BaAN_{2-x}$（Ｆｅ／$BaAN_{2-x}$と略記）、Ｎｉ担持$BaAN_{2-x}$（Ｎｉ／$BaAN_{2-x}$と略記）を合成することができる。

本実施形態に係る遷移金属は、遷移金属粒子であるとことが好ましい。粒径が１００ｎｍ以下の遷移金属ナノ粒子であることがより好ましい。

[0036] （アンモニア分解触媒）

本発明の一実施形態（本実施形態）のアンモニア分解触媒は、担体に遷移金属を担持したものである。前記担体が、下記一般式（１）で表わされるバリウム窒化物を含む。また、前記担体が、下記一般式（１）で表わされるバリウム窒化物であることが好ましい。

[0037] $BaAN_{2-x}$ （1）

[0038] 前記一般式（1）において、Aは、Si、Fe、Ni、Mo及びZrからなる群から選択される少なくとも1種であり、xは、$0 \leqq x < 2.0$で表わされる数値を表す。

[0039] ［バリウム窒化物］

本実施形態のアンモニア分解触媒に含まれている前記バリウム窒化物は、上記説明した本実施形態のバリウム窒化物であることが好ましい。

[0040] ［遷移金属］

本実施形態において用いられる遷移金属は、上記説明した本実施形態の金属担持物に使用した遷移金属と同様である。

[0041] 本実施形態のアンモニア分解触媒において、前記担体が、上記説明した本実施形態の金属担持物を含んでも良い。また、前記担体が、上記説明した本実施形態の金属担持物であっても良い。

[0042] ＜アンモニア分解触媒の形状＞

本実施形態のアンモニア分解触媒の形状は、特に限定はされず、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。粉末状の金属担持物の粒子径は特に限定はされないが、通常、1nm以上、10μm以下である。

本実施形態のアンモニア分解触媒における遷移金属の粒子径は、特に限定はされないが、通常、1nm以上、100nm以下である。好ましくは、アンモニア分解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点で20nm以下が好ましい。より好ましくは10nm以下である。

[0043] ＜アンモニア分解触媒の製造方法＞

本発明のアンモニア分解触媒は、担体に遷移金属を担持したものである。前記担体が、本実施形態のバリウム窒化物（$BaAN_{2-x}$）を含む。あるいは、前記担体が、本実施形態の金属担持物を含む。本実施形態のアンモニア分解触媒は、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。

[0044] 本実施形態のアンモニア分解触媒の原料となる、前記担体用原料は、市販の試薬や工業原料を用いても、対応する金属から既知の方法により得られたものを使用してもよい。

[0045] 本実施形態で用いられる前記担体に遷移金属を担持する方法は、特に限定されず、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。

[0046] 前記遷移金属化合物は特に限定されないが、熱分解し易い遷移金属の無機化合物又は有機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。

[0047] 例えばＲｕ化合物としては、トリルテニウムドデカカルボニル［$Ru_3(CO)_{12}$］、ジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（ＩＩ）［$RuCl_2(PPh_3)_4$］、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（ＩＩ）［$RuCl_2(PPh_3)_3$］、トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム（ＩＩＩ）［$Ru(acac)_3$］、ルテノセン［$Ru(C_5H_5)$］、ニトロシル硝酸ルテニウム［$Ru(NO)(NO_3)_3$］、ルテニウム酸カリウム、酸化ルテニウム、硝酸ルテニウム、塩化ルテニウム等が挙げられる。トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム（ＩＩＩ）［$Ru(acac)_3$］が好ましい。

[0048] 例えばＦｅ化合物としては、ペンタカルボニル鉄［$Fe(CO)_5$］、ドデカカルボニル三鉄［$Fe_3(CO)_{12}$］、ノナカルボニル鉄［$Fe_2(CO)_9$］、テトラカルボニル鉄ヨウ化物［$Fe(CO)_4I_2$］、トリス（アセチルアセトナト）鉄（ＩＩＩ）　［$Fe(acac)_3$］、フェロセン［$Fe(C_5H_5)_2$］、酸化鉄、硝酸鉄、塩化鉄（$FeCl_3$）等が挙げられる。

[0049] Ｃｏ化合物としては、コバルトオクタカルボニル［$Co_2(CO)_8$］、ト

リス（アセチルアセトナト）コバルト（ＩＩＩ）［Ｃｏ（ａｃａｃ）$_3$］、コバルト（ＩＩ）　アセチルアセトナト［Ｃｏ（ａｃａｃ）$_2$］、コバルトセン［Ｃｏ（C_5H_5）$_2$］、酸化コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト等が挙げられる。

[0050] Ｎｉ化合物としては、酢酸ニッケル［Ｎｉ（ＯＣＯＣＨ３）$_2$］、ニッケルアセチルアセトナト［Ｎｉ（ａｃａｃ）$_2$］、塩化ニッケル［$NiCl_2$］、ニッケロセン［Ｎｉ（C_5H_5）$_2$］、硝酸ニッケル等が挙げられる。

これらの遷移金属化合物のうち、［$Ru_3(CO)_{12}$］、［$Fe(CO)_5$］、［$Fe_3(CO)_{12}$］、［$Fe_2(CO)_9$］、［$Co_2(CO)_8$］、［Ｎｉ（C_5H_5）$_2$等の遷移金属のカルボニル錯体を用いる場合には、これを前記担体に担持した後、加熱することにより、遷移金属が担持される。このことから、本実施形態のアンモニア分解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、上記遷移金属のカルボニル錯体が好ましい。

また、硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸ニッケル等の遷移金属の硝酸塩を用いる場合には、水溶液中で含侵担持した後、加熱することにより、遷移金属が担持される。このことから、本実施形態のアンモニア分解触媒の製造方法としては簡便であり、低コスト化にも繋がる点で、上記遷移金属の硝酸塩が好ましい。

[0051] 前記遷移金属化合物の使用量は、特に限定はされず、所望の担持量を実現するための量を適宜使用することができる。前記遷移金属化合物の下限となる使用量は、例えば、用いられる前記担体１００質量部に対して、０．０１質量部（０．０１質量％）以上、好ましく２質量部（２質量％）以上、より好ましくは１０質量部（１０質量％）以上、特に好ましくは２０質量部（２０質量％）以上である。一方、前記遷移金属化合物の上限となる使用量は、例えば、５０質量部（５０質量％）以下、好ましくは４０質量部（４０質量％）以下、より好ましくは３０質量部（３０質量％）以下である。

[0052] 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、含浸法、物理的混合法、ＣＶＤ法（化学蒸藩法）、スパッタ法等の方法を

使用すればよい。

[0053] 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水素を含むガス雰囲気下（ガス充填でもよく、ガスフローでもよい）、又は、真空下で加熱する方法である。このときの加熱温度は特に限定はされないが、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時間以上が望ましい。

[0054] 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、遷移金属が前記担体に担持され、本実施形態のアンモニア分解触媒となる。

熱分解により遷移金属に変換される遷移金属化合物以外のものを用いた場合には、遷移金属化合物を、通常還元することにより、本実施形態のアンモニア分解触媒となる。

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、以下の２つの方法等が挙げられる。（Ｉ）還元性ガスを含む雰囲気下で行なう方法。（ＩＩ）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ることにより、前記金属水素化物の表面に析出させる方法。好ましくは還元性ガスを含む雰囲気下で行なう方法が挙げられる。前記還元性ガスとしては、例えば、水素、アンモニア、メタノール（蒸気）、エタノール（蒸気）、メタン、エタン等が挙げられる。

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

前記還元処理を、水素を含むガス中で行なう場合には、水素と共に窒素を共存させることで、後述するアンモニアの分解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分解触媒を後述するアンモニア分解

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、アンモニア分解反応の反応条件中に置くことにより、前記遷移金属化合物を還元し、遷移金属に変換してもよい。

[0055] 前記還元処理の際の温度は、特に限定はされないが、通常２００℃以上であり、好ましくは３００℃以上、好ましくは７００℃未満で行うとよい。より好ましくは４００℃以上７００℃未満で行うとよい。前記の還元処理温度範囲内で行なうことにより、前記遷移金属を十分に、また好ましい範囲で成長させることができる。

前記還元処理の際の圧力は、特に限定はされないが、通常、０．０１ＭＰａ以上、１０ＭＰａ以下である。還元処理時の圧力は、後述するアンモニア分解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、１時間以上が好ましい。

[0056] 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分解触媒となる。

[0057] 前記バリウム窒化物及び前記遷移金属以外の成分としては、活性炭等の炭素質や無機酸化物などを前記バリウム窒化物の担体としてさらに含んでいてもよい。

[0058] 本実施形態のアンモニア分解触媒は、通常の成型技術を用い成型体として使用することができる。具体的には、粒状、球状、タブレット、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、適当な支持体にコーティングしてから使用することもできる。

[0059] 本実施形態のアンモニア分解触媒を用いる際、その反応活性は特に限定は

されない。例えば、供給されるアンモニアガスの重量空間速度（ＷＨＳＶ）として１５０００ｍＬ　ｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$を用いた際に、反応温度５００℃、反応圧力０．１ＭＰａにおける水素の生成速度を例に取った場合には、４００ｍｍｏｌ　ｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$以上であることが好ましく、５００ｍｍｏｌ　ｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$以上であることがより好ましく、７００ｍｍｏｌ　ｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$以上であることが更に好ましく、７５０ｍｍｏｌ　ｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$以上であることが最も好ましい。水素の生成速度が５００ｍｍｏｌ　ｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$以上であることが、実用の製造条件として適している。水素の生成速度が７００ｍｍｏｌ　ｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$以上であることが、より高効率の製造条件に適している。水素の生成速度が７５０ｍｍｏｌ　ｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$以上であることが、更に高効率の製造条件に適している。もちろん、上記の重量空間速度（ＷＨＳＶ）を高くすれば、これに伴い、実用の製造条件に適する水素の生成速度も高くすることが可能である。

[0060] 以下に本実施形態のアンモニア分解触媒を用いたアンモニアの製造方法について記す。

[0061] （水素の製造方法）

以下に本実施形態のアンモニア分解触媒を用いて、アンモニアを分解させ水素を製造する方法について説明する。

[0062] 本発明の一実施形態の水素の製造方法（以後、本実施形態の水素の製造方法ということがある。）は、前述の本実施形態のアンモニア分解触媒からなる触媒層に、体積分率０．１％～１００％のアンモニアガスを連続的に供給し、０．０１ＭＰａ～１．０ＭＰａの反応圧力及び３００℃～８００℃の反応温度下、重量空間速度（ＷＨＳＶ）５００ｍＬ　ｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$以上で接触分解反応させる工程と、を含む。

本実施形態の水素の製造方法では、本実施形態のアンモニア分解触媒を触媒として用い、アンモニアを前記触媒上で反応させて分解することにより、水素と窒素とを生成させる。

下記の式（Ａ）で示される反応である。

$2NH_3 \rightarrow 3H_2 + N_2$　　・・・・（Ａ）

具体的な製造方法としては、アンモニアを前記触媒上で接触させて分解し、水素を生成させるものであれば、特に限定されず、適宜既知の製造方法に準じて製造をすることができる。

[0063] 本発明の水素の製造方法では、通常、アンモニア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、水素と窒素とを生成させる。

本発明の製造方法における反応温度は、特に限定はされないが、通常３００℃以上、好ましくは３５０℃以上であり、より好ましくは４００℃以上であり、通常８００℃以下であり、好ましくは６００℃以下であり、より好ましくは５００℃以下である。アンモニア分解反応は平衡反応であり、かつ、吸熱反応であるため、高温領域の方が有利であるが、十分なアンモニア分解反応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。

前記温度範囲では、分解反応が十分に進行し、かつ、設備面でも有利であるためである。

なお、本実施形態に係る遷移金属としてＲｕを用いた場合には、その反応温度として４００℃以上、６００℃以下が更に好ましく、同様にＮｉ又はＣｏを用いた場合には、５００℃以上、７５０℃以下が更に好ましい。

[0064] 本発明の水素の製造方法における反応圧力は、特に限定はされないが、通常０．０１ＭＰａ以上、好ましくは０．０５ＭＰａ以上、通常１．０ＭＰａ以下、好ましくは０．５ＭＰａ以下、より好ましくは０．１ＭＰａ以下である。

アンモニア分解反応は平衡反応であり、かつ、体積が増加する反応であるため、低圧条件の方が有利であるが、十分なアンモニア分解反応速度を得るためには上記の圧力範囲で反応を行うことが好ましい。また、設備面を考慮すると、０．１ＭＰａで反応を行うことが有利である。

[0065] 本発明の水素の製造方法で用いられるアンモニアは、特に限定はされないが、アンモニア単独でも、バランスガスで希釈したアンモニアの何れでもよい。すなわち、体積分率１ｐｐｍ～１００％のアンモニアガスを使用できる。

本発明の水素の製造方法では、前記触媒をアンモニアに接触させることにより生成した水素を回収する際には、窒素が共存する状態で水素を回収してもよく、また既知の方法を用いて水素が超リッチな状態または実質的に水素のみの状態で水素を回収してもよい。

本発明の水素の製造方法において、生成した水素と窒素とを分離して水素を回収するためには、アンモニア体積分率は高い方が好ましく、体積分率で５％以上、より好ましくは２０％以上、さらに好ましくは７０％以上である。

アンモニアの重量空間速度（ＷＨＳＶ）は、特に限定はされないが、通常５００ｍＬ　$g^{-1}h^{-1}$以上で行うことにより、高いNH_3転化率が得られる。

[0066] 本発明の水素の製造方法では、アンモニアを前記触媒に接触させる前に、前記触媒を水素等の還元性のガスの雰囲気に曝露して触媒活性成分である遷移金属を活性化させることが転化率の向上の点で好ましい。前記の曝露の際の温度は特に限定はされないが、通常３００℃以上、７００℃以下である。また前記曝露の時間は特に限定はされず、通常３０分以上、２時間以下である。

[0067] 本発明の水素の製造方法において、反応容器の形式は特に限定されず、アンモニア分解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、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。

アンモニアの分解反応は吸熱反応のため、反応熱を供給しながら反応させると有利であり、工業的には収率をあげるため、反応熱を供給するための既知の方法を用いることができる。例えば、アンモニア原料の一部を、空気により酸化させて燃焼熱を得ながら、アンモニア分解反応を行う方法等が挙げられる。

また反応容器の材質は、特に限定されず、既知のアンモニア分解反応用の材質を用いることができるが、例えば、ステンレス鋼等の耐食性材料を用い

た通常の気相－固相接触反応装置を用いて行うことができる。

[0068] 本発明において、従来行われている方法と同様に、触媒を充填した一種類の反応器、又は複数の反応器を用いて、アンモニア分解反応を行うことができる。また、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。

実施例

[0069] 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の転化量をガスクロマトグラフにより定量してアンモニア分解効率（NH_3の転化率（NH_3 Conversion （%））の評価を行った。

[0070] （ガスクロマトグラフ（GC）分析）

以下の実施例及び比較例の水素生成量は、ガスクロマトグラフ（GC）分析により、絶対検量線法を用いて求めた。測定条件は以下の通りである。

[0071] ［測定条件］

測定装置 ：GC14A（Shimadzu）

カラム ：PoraPakQS

カラム温度 ：80℃

キャリアガス：He

ガス検出器 ：TCD

[0072] （XRD測定）

Cu KαをX線源とするBruker製D2 PHASERを使用し、材料のX線回折を測定した。

電圧：40kV

電流：40mA

[0073] （実施例1）

［$BaSiN_2$の製造］

Aldrich製の金属Ba（99．99%）を原料にして、これをN_2雰囲気下600℃16時間加熱することにより合成されたBa_2N粉末とSi_3N_4粉末（高純度化学製、≧99．9%）とモル比が1：［2／3］となるよ

うにグローブボックス中で混合した。ついで、得られた混合物を石英ガラス管に充填した後、当該石英ガラス管にアルゴンガスを充填し、これを密封した。前記石英ガラス管に対して、電気炉で８００℃，２０ｈ焼成を行った。これによりＢａＳｉN_2粉末を得た。

ＢａＳｉN_2粉末のＸＲＤ評価結果を図２に示す。ＢａＳｉN_2のＸＲＤピークは、計算されたＢａＳｉN_2のＸＲＤピークと比較してより大きな回折角にシフトするが、これはおそらく格子N^{3-}の欠陥によるものであると推測する。

[0074] ［ＢａＳｉN_2へのＮｉの担持］

本実施例で合成した粉末状ＢａＳｉN_2　０．３ｇと、Ｎｉ（C_5H_5）$_2$（東京化成社製、９８％）０．０５１ｇ（ＢａＴｉ$O_{3-x}N_y$に対し、担持される金属Ｎｉとして５質量％に相当）とを石英ガラス反応管に入れた。ついで、得られた石英ガラス反応管に水素２．５ｍＬ／ｍｉｎを流通させ、２５０℃まで０．５時間昇温した後、さらに１．５時間維持することにより、ＢａＳｉN_2にＮｉを固定した担持物（以下、Ｎｉ／ＢａＳｉN_2）を得た。

このようにして得られた前記アンモニア分解触媒を用いて、以下のアンモニア分解を行なった。

[0075] ［Ｎｉ担持ＢａＳｉN_2を用いたアンモニア分解］

＜アンモニア分解反応＞

実施例１にて調製した５質量％Ｎｉ／ＢａＳｉN_2をアンモニア分解触媒として用いて、アンモニアを分解することにより、窒素と水素とを生成させる反応を行った。前記Ｎｉ担持物０．１ｇをアンモニア分解触媒として詰めたガラス管を備える固定床流通式反応装置で反応を行った。反応前に窒素５ｍＬ／ｍｉｎと水素１５ｍＬ／ｍｉｎとを流通させ、５００℃まで１時間昇温した後、さらに１時間維持することにより、前記触媒の前処理を行った。アンモニア分解反応では、アンモニアガスの流量は、NH_3：２５ｍＬ／ｍｉｎに設定し（重量空間速度（ＷＨＳＶ）１５０００ｍＬ　$g^{-1}h^{-1}$）、反応圧力は０．１ＭＰａの条件下で反応を行った。前記固定床流通式反応装置から

出てきたガスを回収し、回収されたガスの成分をガスクロマトグラフにより定量した。３６０℃～６６０℃におけるアンモニアの分解効率（NH_3の転化率）を測定した。その結果を表１、図３に示す。

[0076] 尚、Ｎｉ担持$BaSiN_2$の大気安定性を評価するために、試料として実施例１にて調製した５質量％Ｎｉ／$BaSiN_2$を用いた。当該試料を１時間大気暴露した後に、ＸＲＤ評価および触媒としての基本性能評価等を行うことにより前記試料の触媒特性を確認したところ、大気暴露前の前記試料と同等であることが確認され、触媒特性の安定性を有するような触媒であることが明らかになった。

[0077] （実施例２）

[0078] ［$BaSiN_2$へのＲｕの担持］

$Ni(C_5H_5)_2$の代わりに、$Ru_3(CO)_{12}$（Ａｌｄｒｉｃｈ製、９９％）を用いた以外は、実施例１と同様な方法で、$BaSiN_2$にＲｕを固定した担持物（以下、Ｒｕ／$BaSiN_2$）を得た。

このようにして得られた前記アンモニア分解触媒を用いて、以下のアンモニア分解を行なった。

[0079] ［Ｒｕ担持$BaSiN_2$を用いたアンモニア分解］

＜アンモニア分解反応＞

実施例２にて調製した５質量％Ｒｕ／$BaSiN_2$を用いた以外は、実施例１と同様な方法で、アンモニアを分解することにより、窒素と水素と生成させる反応を行った。その結果を表１、図４に示す。

[0080] （実施例３）

[0081] ［$BaSiN_2$へのＣｏの担持］

$Ni(C_5H_5)_2$の代わりに、$Co_2(CO)_8$（東京化成社製、＞９５％）を用いた以外は、実施例１と同様な方法で、$BaSiN_2$にＣｏを固定した担持物（以下、５質量％Ｃｏ／$BaSiN_2$）を得た。

このようにして得られた前記アンモニア分解触媒を用いて、以下のアンモニア分解を行なった。

[0082] [Co担持$BaSiN_2$を用いたアンモニア分解]

<アンモニア分解反応>

実施例2にて調製した5質量%Co/$BaSiN_2$を用いた以外は、実施例1と同様な方法で、アンモニアを分解することにより、窒素と水素とを生成させる反応を行った。その結果を表1、図4に示す。

[0083] (実施例4)

[0084] [$BaSiN_2$へのFeの担持]

$Ni(C_5H_5)_2$の代わりに、$Fe_2(CO)_9$(Aldrich製、98%)を用いた以外は、実施例1と同様な方法で、$BaSiN_2$にFeを固定した担持物(以下、5質量%Fe/$BaSiN_2$)を得た。

このようにして得られた前記アンモニア分解触媒を用いて、以下のアンモニア分解を行なった。

[0085] [Fe担持$BaSiN_2$を用いたアンモニア分解]

<アンモニア分解反応>

実施例2にて調製した5質量%Fe/$BaSiN_2$を用いた以外は、実施例1と同様な方法で、アンモニアを分解することにより、窒素と水素とを生成させる反応を行った。その結果を表1、図4に示す。

[0086] (比較例1)

[$BaTiO_{3-x}H_z$の製造]

市販のTiO_2粉末(Aldrich製、99.5%)とBaH_2粉末とモル比が1:1となるようにグローブボックス中で混合した。ついで、得られた混合物を、石英ガラス管に充填した後、当該石英ガラス管に水素ガスを10mL min^{-1}で流通させながら電気炉で800℃, 20h焼成を行った。これにより酸化物イオンの一部が水素化物イオンで置換された$BaTiO_{2.01}H_{0.96}$粉末を得た。

[0087] [$BaTiO_{3-x}N_y$粉末の製造]

比較例1で得られた$BaTiO_{3-x}H_z$粉末を流量10mL/minの窒素気流中(気圧:0.1MPa)で、1時間で600℃に昇温し、600℃で

１２時間加熱処理を行うことにより、$BaTiO_{3-x}N_y$粉末を得た。

[0088] ［$BaTiO_{3-x}N_y$へのＮｉの担持］

このようにして得られた$BaTiO_{3-x}N_y$粉末　０．５０ｇと、Ｎｉ（C_5H_5）$_2$（東京化成社製、９８％）０．０８ｇ（$BaTiO_{3-x}N_y$に対し、担持される金属Ｎｉとして５質量％に相当）とを石英ガラス反応管に入れた。ついで、得られた石英ガラス反応管に水素２．５ｍＬ／ｍｉｎを流通させ、２５０℃まで０．５時間昇温した後、さらに１．５時間維持することにより、$BaTiO_{3-x}N_y$にＮｉを固定した担持物（以下、５質量％Ｎｉ／$BaTiO_{3-x}N_y$）を得た。

このようにして得られた前記アンモニア分解触媒を用いて、以下のアンモニア分解を行なった。

[0089] ［Ｎｉ担持$BaTiO_{3-x}N_y$を用いたアンモニア分解］

＜アンモニア分解反応＞

比較例１にて調製した５質量％Ｎｉ／$BaTiO_{3-x}N_y$をアンモニア分解触媒として用いて、アンモニアを分解することにより、窒素と水素とを精製させる反応を行った。前記Ｎｉ担持物０．１ｇをアンモニア分解触媒として詰めたガラス管を備える固定床流通式反応装置で反応を行った。反応前に窒素５ｍＬ／ｍｉｎと水素１５ｍＬ／ｍｉｎとを流通させ、５００℃まで１時間昇温し、１時間維持することにより触媒の前処理を行った。アンモニア分解反応では、アンモニアガスの流量は、NH_3：２５ｍＬ／ｍｉｎに設定し（重量空間速度（ＷＨＳＶ）１５０００ｍＬ　$g^{-1}h^{-1}$）、反応圧力は０．１ＭＰａで反応を行った。前記固定床流通式反応装置から出てきたガスを回収し、回収されたガスの成分をガスクロマトグラフにより定量した。３６０℃～６６０℃におけるアンモニアの分解効率（NH_3の転化率）を測定した。その結果を表１、図３に示す。

[0090] （比較例２）

［CeO_2へのＮｉの担持］

担体として、$BaSiN_2$の代わりに、CeO_2（Ａｌｄｒｉｃｈ製）を用

いた以外は、実施例１と同様な方法で、CeO_2にＮｉを固定した担持物（以下、５質量％Ｎｉ／CeO_2）を得た。

このようにして得られた前記アンモニア分解触媒を用いて、以下のアンモニア分解を行なった。

[0091] ［Ｎｉ担持CeO_2を用いたアンモニア分解］

＜アンモニア分解反応＞

実施例２にて調製した５質量％Ｎｉ／CeO_2を用いた以外は、実施例１と同様な方法で、アンモニアを分解することにより、窒素と水素とを精製させる反応を行った。その結果を表１、図３に示す。

[0092] [表1]

	触媒	アンモニアの分解効率＊
実施例1	5質量%Ni/$BaSiN_2$	88%
実施例2	5質量%Ru/$BaSiN_2$	>99%
実施例3	5質量%Co/$BaSiN_2$	85%
実施例4	5質量%Fe/$BaSiN_2$	74%
比較例1	5質量%Ni/$BaTiO_{3-x}N_y$	58%
比較例2	5質量%Ni/CeO_2	24%

＊反応条件　温度：５００℃　気圧：０．１ＭＰａ　ＷＨＳＶ：１５００ｍＬ　$g^{-1}h^{-1}$

[0093] （考察）

表１、図３と図４から、$BaSiN_2$という三元系窒化物を担体に用いると、優れたアンモニア合成および分解触媒として機能することを見いだした。チタン酸窒化物$BaTiO_{3-x}N_y$系触媒や酸化物CeO_2系触媒と比較しても高いアンモニア分解反応活性を示す。さらに大気暴露した後に反応に繰り返し用いても触媒特性の安定性を有するようなアンモニア分解触媒である点において、従来の酸水素化物や酸窒素水素化物よりも優位性がある。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表わされるバリウム窒化物。

$BaAN_{2-x}$ （１）

（前記一般式（１）において、Ａは、Ｓｉ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｏ及びＺｒからなる群から選択される少なくとも１種であり、ｘは、０≦ｘ＜２、０で表わされる数値を表す。）

[請求項2] 前記一般式（１）において、ＡがＳｉである、請求項１に記載のバリウム窒化物。

[請求項3] 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１又は２に記載のバリウム窒化物を含有する金属担持物。

[請求項4] 前記遷移金属が、周期表第８族、９族及び１０族金属元素から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項３に記載の金属担持物。

[請求項5] 前記遷移金属が、Ｒｕ、Ｎｉ、Ｆｅ、及びＣｏからなる群から選択される少なくとも１種であることを特徴とする請求項３に記載の金属担持物。

[請求項6] 前記遷移金属が、Ｒｕ及びＮｉからなる群から選択される少なくとも１種であることを特徴とする請求項３に記載の金属担持物。

[請求項7] 請求項１又は２に記載のバリウム窒化物を含有する、アンモニア分解触媒。

[請求項8] 請求項３に記載の金属担持物を含有する、アンモニア分解触媒。

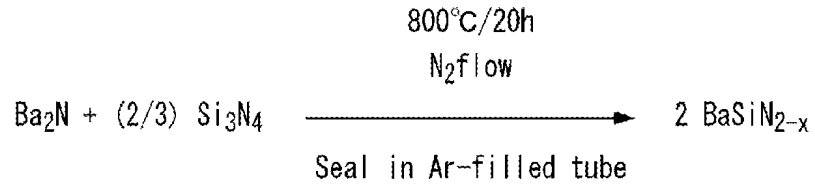
[請求項9] 請求項７に記載のアンモニア分解触媒をアンモニアに接触させる工程と、前記工程により生じた水素を回収する工程を含む、水素の製造方法。

[請求項10] 請求項８に記載のアンモニア分解触媒をアンモニアに接触させる工程と、前記工程により生じた水素を回収する工程を含む、水素の製造方法。

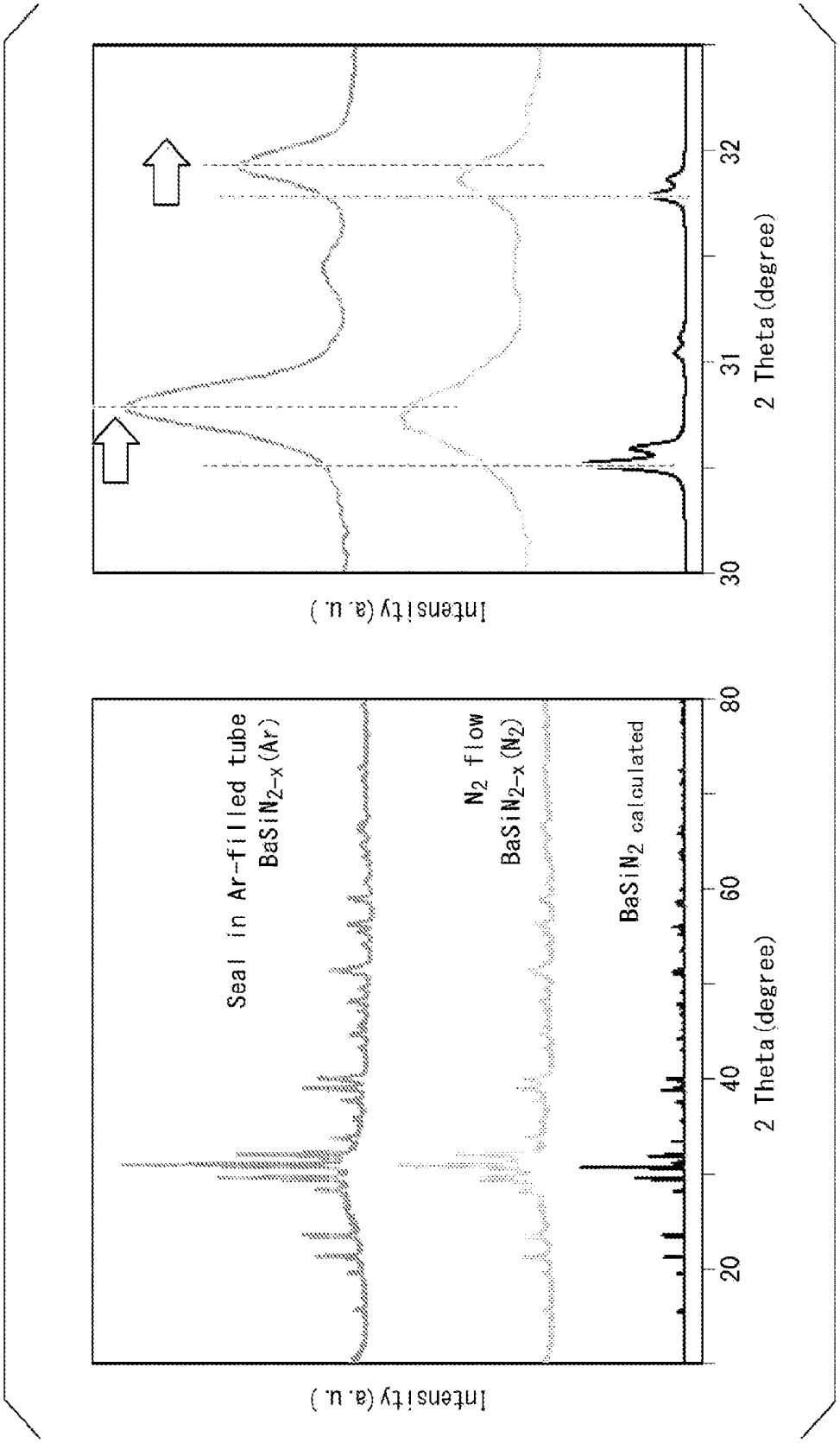
[請求項11] アンモニア分解触媒として、請求項１又は２に記載のバリウム窒化物の使用。

[請求項12] アンモニア分解触媒として、請求項３に記載の金属担持物の使用。

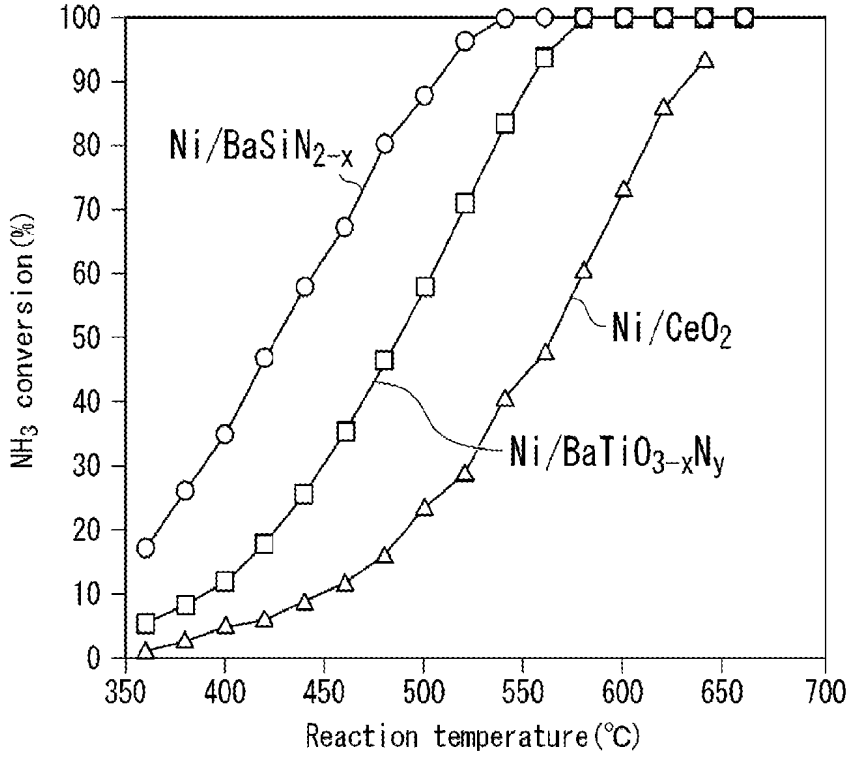
[図1]



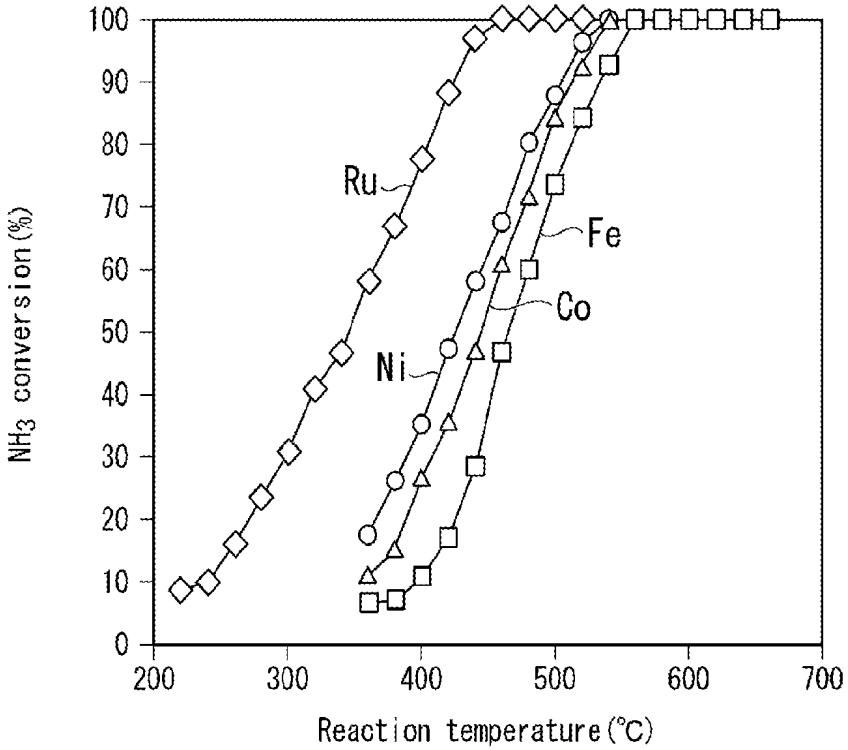
[図2]


Intensity (a. u.)
30
31
32
2 Theta (degree)
Intensity (a. u.)
Seal in Ar-filled tube
BaSiN2-x (Ar)
N2 flow
BaSiN2-x (N2)
BaSiN2 calculated
20
40
60
80
2 Theta (degree)

[図3]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
350
400
450
500
550
600
650
700
NH3 conversion(%)
Reaction temperature(℃)
Ni/BaSiN2-x
Ni/CeO2
Ni/BaTiO3-xNy

[図4]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
200
300
400
500
600
700
NH3 conversion(%)
Reaction temperature(℃)
Ru
Fe
Co
Ni

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/026562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 21/082(2006.01)i; ***B01J 27/24***(2006.01)i; ***C01B 3/04***(2006.01)i; ***C01G 25/00***(2006.01)i; ***C01G 39/00***(2006.01)i; ***C01G 49/00***(2006.01)i; ***C01G 53/00***(2006.01)i
FI: C01B21/082 C; B01J27/24 M; C01B3/04 B; C01G25/00; C01G39/00 Z; C01G49/00 C; C01G53/00 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B21/082; B01J27/24; C01B3/04; C01G25/00; C01G39/00; C01G49/00; C01G53/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-173489 A (SHOWA DENKO K.K.) 06 August 2009 (2009-08-06) paragraph [0054]	1, 2
A		3-12
X	JP 2001-223215 A (MOTOROLA, INC.) 17 August 2001 (2001-08-17) paragraph [0009]	1, 2
X	CN 115072774 A (GUILIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 20 September 2022 (2022-09-20) paragraph [0010]	1
X	GAL, Z. et al., Synthesis and Structure of Alkaline Earth Silicon Nitride: BaSiN2, SrSiN2, CaSiN2, Inorganic Chemistry, 2004, vol. 43, no. 13, pp. 3998-4006 Experimental Section	1, 2

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 October 2024	**22 October 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-79888 A (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOKAI NATIONAL HIGHER EDUCATION AND RESEARCH SYSTEM) 27 May 2022 (2022-05-27) entire text	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/026562

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-173489 A	06 August 2009	(Family: none)	
JP 2001-223215 A	17 August 2001	US 6479173 B1 column 2, lines 46-58 EP 1109212 A2 KR 10-2001-0062134 A CN 1306299 A	
CN 115072774 A	20 September 2022	(Family: none)	
JP 2022-79888 A	27 May 2022	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/026562

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B 21/082(2006.01)i; B01J 27/24(2006.01)i; C01B 3/04(2006.01)i; C01G 25/00(2006.01)i; C01G 39/00(2006.01)i; C01G 49/00(2006.01)i; C01G 53/00(2006.01)i
FI: C01B21/082 C; B01J27/24 M; C01B3/04 B; C01G25/00; C01G39/00 Z; C01G49/00 C; C01G53/00 A

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B21/082; B01J27/24; C01B3/04; C01G25/00; C01G39/00; C01G49/00; C01G53/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2009-173489 A (昭和電工株式会社) 06.08.2009 (2009-08-06) 段落０００５４	1,2
A		3-12
X	JP 2001-223215 A (モトローラ・インコーポレイテッド) 17.08.2001 (2001-08-17) 段落０００９	1,2
X	CN 115072774 A (GUILIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 20.09.2022 (2022-09-20) [００１０]	1
X	GAL,Zoltan et al., Synthesis and Structure of Alkaline Earth Silicon Nitride: BaSiN2, SrSiN2, CaSiN2, Inorganic Chemistry, 2004, Vol.43, No.13 , pp.3998-4006 Experimental Section	1,2
A	JP 2022-79888 A (国立大学法人東海国立大学機構) 27.05.2022 (2022-05-27) 全文	1-12

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
07.10.2024	22.10.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
青木　千歌子 4G 9351
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/026562

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-173489 A	06.08.2009	（ファミリーなし）	
JP 2001-223215 A	17.08.2001	US 6479173 B1 ２欄４６－５８行 EP 1109212 A2 KR 10-2001-0062134 A CN 1306299 A	
CN 115072774 A	20.09.2022	（ファミリーなし）	
JP 2022-79888 A	27.05.2022	（ファミリーなし）	