

北野 政明

東京工業大学元素戦略研究センター
准教授

ヒドリドイオンの光励起により駆動するアンモニア合成触媒の開発

§ 1. 研究成果の概要

光照射下でのアンモニア合成を促進する新触媒として、酸窒素水素化物の合成を行い、 CeO_2 と $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ から一段でペロブスカイト型酸窒素水素化物($\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$)の合成に成功した。従来、このような混合アニオン材料を合成するためには、高温・長時間で、多段階の複雑なプロセスにより合成されていたが、本手法では 300–600°C、数時間で合成できる。550°Cで合成した試料の組成式は、 $\text{BaCeO}_{1.8}\text{N}_{0.57}\text{H}_{0.23}$ となっていることが明らかとなった。このような物質は報告例がなく新物質であることも明らかとなった。また、骨格中の水素はH⁻イオンとして存在していることも分かった。本試料にRuを担持し、アンモニア合成活性を調べると、Ru/ BaCeO_3 と比較して8倍以上高い触媒性能を示した。また、FeやCoを担持した BaCeO_3 は、ほとんど触媒活性を示さないが、 $\text{BaCeO}_{1.8}\text{N}_{0.51}\text{H}_{0.41}$ にFeやCoを担持した触媒は、高いアンモニア合成活性を示し、最大で約200倍の性能向上が見られた。この触媒性能は、既存のRu触媒やエレクトライド触媒よりも高い性能であった(図1)。興味深いことに、何も金属ナノ粒子を担持していない $\text{BaCeO}_{1.8}\text{N}_{0.57}\text{H}_{0.23}$ 自体にも触媒活性が見られ、格子の窒素及び水素種が反応に寄与していることが分かった。同位体を用いた実験により、格子窒素及び水素が関与するMars-van Krevelen機構で反応が進行していることを明らかにした。

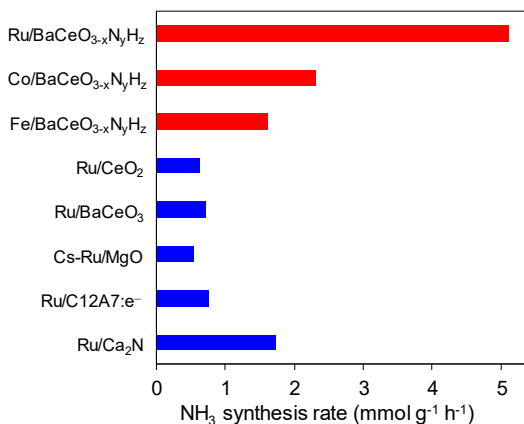


図 1. $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 担持金属触媒によるアンモニア合成

見られた。この触媒性能は、既存のRu触媒やエレクトライド触媒よりも高い性能であった(図1)。興味深いことに、何も金属ナノ粒子を担持していない $\text{BaCeO}_{1.8}\text{N}_{0.57}\text{H}_{0.23}$ 自体にも触媒活性が見られ、格子の窒素及び水素種が反応に寄与していることが分かった。同位体を用いた実験により、格子窒素及び水素が関与するMars-van Krevelen機構で反応が進行していることを明らかにした。

光照射下でのアンモニア合成に関しては、希土類の酸水素化物系材料を用いることでアンモニア合成できることは確認できたが、効率を高めるためにさらなる研究が必要な段階である。