

研究終了報告書

「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」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：北野 政明

1. 研究のねらい

工業的なアンモニア合成プロセスでは、高温(400–500°C)・高圧(10–30 MPa)条件が必要であり一極集中型の大規模なプラントを使用している。アンモニアは肥料用途の他に、排煙脱硝用、アミノ酸合成など様々な用途があり、近年では水素エネルギーキャリアとしても注目されている。このような多用途に対応するために、必要な量のアンモニアを必要とされる場所で作る、オンサイトアンモニア合成プロセスが注目されている。これを実現する場合、従来よりも低温で作動する触媒の開発が必須となる。私は、無機固体中に高密度に電子や H⁻イオンを有するエレクトライドやヒドリド化合物を担体とすると Ru などの担持金属上でのアンモニア合成が低温で大きく促進されることを見い出してきた。

本研究では、担体ヒドリド化合物中の H⁻イオンの光励起作用を利用することで窒素分子を活性化し、従来の固体触媒では実現できなかった温和な条件下(200°C以下)でのアンモニア合成を行う新規触媒プロセスの構築を目指すものである。水素化物の中には、光照射すると H⁻イオンの光励起によって大気中室温でも容易に水素が放出され、H⁻欠陥サイトに電子が残留する反応(H⁻ → H⁰ + e⁻)が進行する。H⁻欠陥に電子が形成されることで低仕事関数の表面が形成され、Ru 等の金属ナノ粒子への電子供与効果が期待できる。また、同時に生成される原子状水素により窒素の水素化が低温で促進される効果も期待できる。このような特徴を持つ新規ヒドリド化合物の合成と、光照射によるアンモニア合成反応の低温化を実証することが本研究の重要な課題である。

2. 研究成果

(1)概要

結晶格子中に H⁻イオンを有するヒドリド化合物の光励起作用を利用することで窒素分子の活性化を促進し、温和な条件下(200°C以下)でアンモニア合成反応を促進させることを目的とした。この目的を達成するために、①光照射下でのアンモニア合成反応の促進およびその作動メカニズムの解明と②結晶格子中に H⁻イオンを有する新材料の開発の2テーマを軸に研究を進めた。

- ① 希土類酸水素化物である LaH_{3-2x}O_x や CeH_{3-2x}O_x は、Ru を担持すると Ru/La₂O₃ や Ru/CeO₂ などよりも約 100°C低温でアンモニア合成活性を示す(文献 3)。これらの希土類酸水素化物は、O2p 軌道の上に H1s軌道が形成されるため価電子帯上端が酸化物よりも上昇し、バンドギャップが狭まり可視光領域に大きな吸収を示す。Ru/LaH_{3-2x}O_x を触媒とし光照射下で反応を行うと、熱のみを加えたときと比較して反応速度が 3 倍以上向上し、活性化エネルギーも大きく低下した。光励起により生じる電子と、原子状水素が Ru 上の窒素分子と反応することでアンモニア合成反応が大きく促進されることを見い出

した。TiO₂ などの酸化物光触媒では同様の効果は見られず、H⁺イオンを有する材料のみで観察される特異な反応メカニズムであることも明らかにした。

- ② 光応答性のあるヒドリド化合物を探索する中で、ペロブスカイト構造を有する新物質 BaCeO_{3-x}N_yH_z の合成に成功した(文献 1)。この材料は光応答性を示さないが、加熱条件下で、遷移金属ナノ粒子を担持することなく安定なアンモニア合成活性を示す材料であることが明らかとなった。さらに、Ru,Fe,Co などの遷移金属ナノ粒子を担持した場合でも BaCeO₃ よりも遙かに高い促進効果を持ち、担体格子の N³⁻ と H⁺ が関与する Mars-van Krevelen 型機構でアンモニア合成反応を促進していることを証明した。

(2) 詳細

研究テーマ①「光照射下でのアンモニア合成の促進およびその作動メカニズム解明」

結晶格子中に H⁺イオンを有する材料に Ru を担持した触媒を用いて光照射下でのアンモニア合成の促進効果を詳細に検討した。まず、N₂ および H₂ ガス流通下で固体触媒に光を効率よく照射できる図 1a に示す反応装置を設計することで光照射による促進効果を検討した。材料としては、金属水素化物である CaH₂, BaH₂, LaH₃, CeH₃ や C12A7 エレクトライドのケージ内に水素を導入した C12A7:H⁻, Ca₂NH など調べたが、希土類酸水素化物である LaH_{3-2x}O_x に Ru を担持した触媒が光照射下において最も高いアンモニア合成活性を示すことがわかった。図 1b に示すように、反応温度約 180°C の条件下において光照射を行うことでアンモニア合成速度は約 3 倍に向上した。長時間反応を行ってもアンモニア生成速度は低下せず、24 時間の反応後生成した総アンモニア量は、Ru/LaH_{2.5}O_{0.25} に含まれる水素の消費により得られると仮定したアンモニア生成量よりも 3 倍以上多く、触媒的に反応がサイクルしていることが示された。同じ光照射条件において、Ru/La₂O₃ や Ru/TiO₂ で反応を行ってもほとんど反応は進行しないため、結晶格子中の H⁺イオンの存在が光照射下での窒素分子活性化

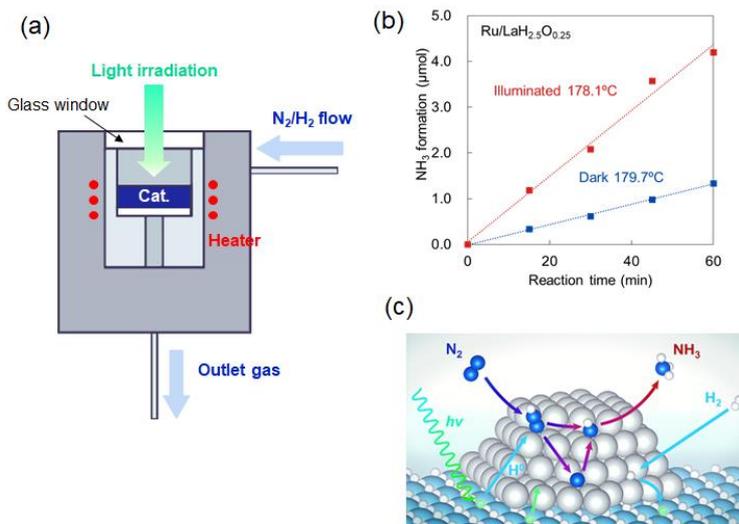


図 1. (a) 光照射下でのアンモニア合成反応評価装置の概略図。(b)光照射前後での Ru/LaH_{2.5}O_{0.25} によるアンモニア合成反応の経時変化。(c)

に大きな影響を与えていることが示された。また、H⁺イオン量が多いほど触媒活性が高くなる傾向が観察された。これは、より広い範囲の光を吸収できるためであると考えられる。さら

に、光照射下での活性化エネルギーは、熱だけでアンモニア合成反応を行った場合よりもかなり低くなることが明らかとなった。反応メカニズムの解明はまだ不十分であるが、Ru上に吸着したN₂分子に対して、光励起により生じた電子の供与および原子状水素の付加によりN₂分子が活性化されアンモニアが生成していると考えている(図1c)。このとき生じる原子状水素は不安定であるため主にRu-担体界面付近に吸着した窒素種と原子状水素が反応していると考えている。また、Ru上に吸着した水素種も存在するが、光照射下での反応速度向上および活性化エネルギー低減にはRu上の水素ではなく、光励起により生じた原子状水素が主に寄与していると考えられる。また、各水素化物の電子構造をDFT計算により調べると、価電子帯上端がH1s軌道から形成されている材料の光促進効果が高いことを明らかにした。

研究テーマ②「結晶格子中にHイオンを有する新材料の開発」

光応答性を示すヒドリド化合物を探索する中で、ペロブスカイト構造を有する新物質BaCeO_{3-x}N_yH_zの合成に成功した(文献1)。この材料はCeO₂とBa(NH₂)₂との固相合成により300から600°C程度で合成できる

(図2)。光応答性を示さないが、加熱条件下で、遷移金属ナノ粒子を担持すること無く安定なアンモニア合成活性を示す材料であることが明らかとなった。本材料は、Ruなどの貴金属を担持しなくてもアンモニア合成触媒として安定に機能する。例えば、FeやCoを担持したBaCeO₃はほとんど触媒活性を示さないが、FeやCoを担持したBaCeO_{3-x}N_yH_zは同じ金属種を担持

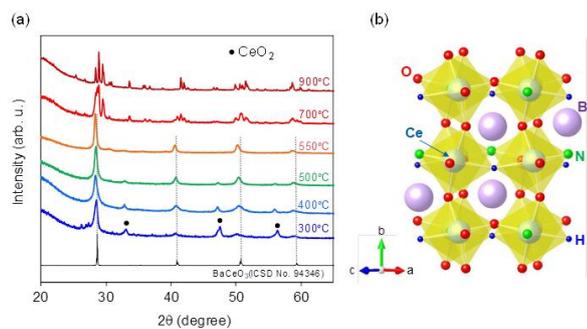


図2. (a)各温度で合成したBaCeO_{3-x}N_yH_zのXRD。(b) BaCeO_{3-x}N_yH_zの結晶構造

したBaCeO₃と比較して40-200倍高い触媒活性を示し、既存のRu触媒を凌駕する触媒性能を実現した。さらにこの触媒の性能は、これまで報告してきたRu/C12A7:e⁻やRu/Ca₂NHなどのエレクトライドやヒドリド系触媒よりも優れた触媒性能であることもわかった。同位体ガスを用いた反応メカニズム解析の結果、BaCeO_{3-x}N_yH_z触媒は、格子の窒素(N³⁻)や水素(H)種が反応に関与するMars-van Krevelen型機構で窒素および水素を活性化しアンモニア合成反応を進行させていることも明らかにした。

この担体のアニオンサイトをN₂活性化サイトとして利用するコンセプトをさらに拡張することで、担持Ni触媒でもRu並のアンモニア合成活性を実現できることを明らかにした(文献2)。LaNにNiを担持したものを触媒として用いると、H₂分子の活性化をニッケル上でN₂分子の活性化をLaN上の窒素空孔でそれぞれ別々に行うことができ、きわめて高いアンモニア合成活性を実現できた。この触媒上では、N₂分子の直接解離は起きず窒素空孔に捕捉されたN₂分子に対して、Ni表面で活性化された水素が段階的に付加することでアンモニアが生成する。このメカニズムにより活性化エネルギーも大きく低下させることができる。

3. 今後の展開

希土類酸水素化物のようにH⁻イオンを有する材料の光励起作用によりN₂分子を低温で活性化するコンセプトを立証できた。反応効率はまだまだ改善の余地があるため、窒素吸着サイトや金属-担体界面の形成などを改良することでさらなる性能向上が期待できる。また、光照射下での担持金属種の違いによる反応メカニズムの違いを解明することにより光照射下での窒素活性化に対する新たな学理構築につながると期待している。

BaCeO_{3-x}N_yH_zのような酸窒素水素化物は、格子 N および H が N₂ や H₂ 分子の活性点として機能し、極めて高いポテンシャルを有している。温和な条件でのアンモニア合成の研究は、国内外の研究者等によって盛んに検討されているがほとんどの場合、活性金属種として Ru が用いられている。酸窒素水素化物は、Ru フリーかつ実用レベルにも耐えうる性能でのアンモニア合成触媒が将来的に構築可能にする高いポテンシャルを有する材料であると考えている。全く活性を示さない BaCeO₃ の酸素サイトの一部にヘテロアニオンを導入した BaCeO_{3-x}N_yH_z にするだけで触媒性能が発現するように、これまでは活性種として見なされてこなかった元素の組み合わせからも新たな触媒群が見いだされる可能性が秘められている。このような新物質を利用した新たな触媒化学の分野を開拓していきたい。

4. 自己評価

ヒドリドを有する材料の光応答性を利用した触媒反応の促進は、まだ誰も取り組んだことの無い新たな取り組みであり、そのコンセプトを立証できたことは大きな成果であったと考えている。一方で、まだその作動原理の詳細については解明し切れていない部分もあり、今後の検討課題になる。また、当初計画していた光による反応制御以外の部分でも、BaCeO_{3-x}N_yH_zのような新触媒材料開発につながられた点も大きな成果と考えている。固体触媒によるアンモニア合成において、格子窒素や水素を利用した Mars-van Krevelen 型機構を実験的に世界で初めて証明でき、Ru フリー触媒の開発指針を構築した点においても社会への波及効果が大きく、なにより自分自身の今後の研究を大きく飛躍させる研究の基盤を構築できた。

この研究は、主に私自身と修士課程および博士課程の学生の計 3 名で進めてきた。期間中に学生たちに多くの学会発表を経験させることができ、合計 5 件受賞を獲得し学生たちの教育的効果も非常に大きかったと考えている。また、同じ領域の一部の先生方といくつかの共同研究のシーズができており、今後これを革新的な研究へと発展させていきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 23件

1. M. Kitano,* J. Kujirai, K. Ogasawara, S. Matsuishi, T. Tada, H. Abe, Y. Niwa, H. Hosono,* Low-Temperature Synthesis of Perovskite Oxynitride-Hydrides as Ammonia Synthesis

Catalysts, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2019, 141, 20344–20353.
光応答性のあるヒドリド化合物を探索する中で、ペロブスカイト型新規酸窒素水素化物である $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ の合成に成功した。 $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ は、格子 N^{3-} や H^- サイトが活性点として機能するため Ru などの遷移金属ナノ粒子を担持しなくても安定なアンモニア合成活性を示し、格子アニオンサイトが機能する Mars-van Krevelen 機構でアンモニア合成反応を促進することを明らかにした。
2. T.N. Ye, S. W. Park, Y. Lu, J. Li, M. Sasase, <u>M. Kitano</u> ,* T. Tada, H. Hosono,* Vacancy-enabled N_2 activation for ammonia synthesis on an Ni-loaded catalyst, <i>Nature</i> 2020, 583, 391–395.
担体の格子窒素サイトの機能を明らかにするため、単純な希土類窒化物である LaN と窒素活性可能が無いと知られている Ni を組み合わせた触媒が、Ru 並の高いアンモニア合成活性を実現できることを見いだした。LaN 上の窒素空孔サイトで N_2 分子を活性化し、Ni 上で活性化された水素のスピルオーバーによりアンモニアが生成される新たなメカニズムを提唱した。
3. K. Ooya, J. Li, K. Fukui, S. Iimura, T. Nakao, K. Ogasawara, M. Sasase, H. Abe, Y. Niwa, <u>M. Kitano</u> ,* H. Hosono,* Ruthenium Catalysts Promoted by Lanthanide Oxyhydrides with High Hydride-Ion Mobility for Low-Temperature Ammonia Synthesis, <i>Adv. Energy Mater.</i> 2021, 11, 2003723.
中低温域(100–400°C)で世界最高性能のヒドリドイオン導電性を示す $LaH_{3-2x}O_x$ を担体とし、Ru を担持すると Ru/ La_2O_3 と比較するとアンモニア合成反応に対する作動温度領域が 100°C 低温化することを明らかにした。ヒドリドイオン導電性と触媒活性には直接の相関はなく、Ru-担体界面の H^- イオンの移動度が触媒活性に重要であることを明らかにした。また、 $CeH_{3-2x}O_x$ の合成にも成功し、Ru/ CeO_2 よりも 100 度低温で作動することを明らかにした。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 15 件 (特許公開前のもも含む)

1	発 明 者	北野政明、細野秀雄、横山壽治、鯨井純
	発 明 の 名 称	ペロブスカイト型酸窒素水素化物を含む金属担持物、およびアンモニア合成用触媒
	出 願 人	国立大学法人東京工業大学
	出 願 日	2019/2/27, 2020/2/26
	出 願 番 号	特願 2019-03878, PCT/JP2020/007774
	概 要	ペロブスカイト型新規酸窒素水素化物である $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ の合成法および担持金属種との複合化によるアンモニア合成触媒としての機能性を示した。

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 招待講演:

「高密度にヒドリドイオンを有したアンモニア合成触媒の開発」 2019 年 3 月 17 日、
日本化学会第 99 春季年会、甲南大学



2. 受賞:
平成 31 年度 東工大の星 [STAR] (東京工業大学) 「電子化物、またはヒドリド化合物を含む新規固体触媒の開発」 2019 年 3 月 18 日
3. 受賞:
第 18 回 GSC 賞 奨励賞(JACI 新化学技術推進協会) 「ヒドリドイオンを含有した新規固体触媒の開発と低温アンモニア合成への応用」 2019 年 5 月 31 日
4. プレスリリース:
2019 年 11 月 25 日、「貴金属使わずアンモニア合成触媒となる新物質発見」、
URL(東工大): <https://www.titech.ac.jp/news/2019/045664>
URL(JST): <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20191122/index.html>
日経産業新聞(11/29)、Chemical & Engineering News(12/1)などのメディアに取り上げられた。
5. 受賞:
2022 APACS Award Outstanding Researcher Award (Asia Pacific Association of Catalysis Societies) 「**Dinitrogen activation into ammonia under mild reaction conditions by innovative solid catalysts with functional anions such as electron, hydride, and nitride ions**」 2021 年 11 月 23 日