

(5) ポスター発表

エレクトライド系アンモニア合成触媒の開発と実用化に向けた取り組み

P20

Development of electride-based catalysts for ammonia synthesis and initiatives for practical use

北野政明 kitano.m.aa@m.titech.ac.jp

東京工業大学・元素戦略研究センター

アンモニアは、窒素肥料の原料・窒素含有化合物の原料として重要であるだけでなく、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。そこで、高温・高圧で行われているハーバーボッシュ法に代わり、温和な条件下で作動する触媒の開発が求められている。工業的に用いられている促進鉄触媒よりも温和な条件下で働く触媒としてルテニウム (Ru)系触媒が盛んに研究されており、多くの場合、活性炭や金属酸化物に Ru ナノ粒子を分散させ、Ru の触媒能を向上させるために、アルカリ金属やアルカリ土類金属酸化物が電子供与剤として添加されたものが数多く報告されている¹⁾。これらの触媒の多くは、350~400°C程度の温度条件では低圧で高い触媒活性を示すが、電子供与剤の能力が十分でないため、低温での窒素解離能が十分ではなく、アンモニア合成の活性化エネルギーは 80-120 kJ mol⁻¹程度である。さらに、350°C以下の条件では水素被毒による影響を強く受けるため加圧による触媒活性の向上はほとんど見られない。我々は、2012年に 12CaO·7Al₂O₃(C12A7)エレクトライドに Ru ナノ粒子を固定化した触媒が、優れたアンモニア合成活性を示すことを報告している^[1]。この触媒上では、エレクトライドが持つ電子による N₂ 解離促進効果と水素をヒドリド(H⁻)イオンとして吸蔵する特性により水素被毒を抑制できる効果があることを見出している^[2,3]。この報告以降、我々は電子および H⁻イオンを有する様々な材料が低温でのルテニウム触媒の活性を著しく向上することを見いだしている。2017年以降には、他の研究グループからもヒドリド化合物と遷移金属を組み合わせた触媒の研究が報告されており、固体触媒を用いた低温アンモニア合成の研究は大きく進展している。

H⁻イオンを含む材料として Ca₂NH([Ca₂N]⁺H⁻)⁺が、Ru 触媒のアンモニア合成活性を大幅に促進することを見いだした。さらに、バリウムを少量ドーピングしたカルシウムアミド (Ba-Ca(NH₂)₂)に Ru ナノ粒子を固定化した触媒は、反応中に自己組織的に担体がメソポーラス構造に変化するとともに、コアシェル構造の Ba-Ru ナノ粒子が形成されることで高い触媒活性が発現することを明らかにしている。この触媒活性は、我々が最初に開発した Ru/C12A7:e⁻触媒が 400 °C で示す性能をも凌駕している。近年、低温で作動するアンモニア合成触媒が数多く報告されているが、Ru/Ba-Ca(NH₂)₂ 触媒は世界最高性能を示していることが明らかとなった。その他にも Y₃Si₅, LaCoSi, LaRuSi 等のように大気中でも安定な金属間

化合物エレクトライド触媒も開発し、低温で作動する有力な触媒群を見いだしている。

これらの技術を利用し、企業等と協力しベンチャー企業(つばめBHB)を 2017年4月に設立した。これにより、オンサイト型の小型アンモニア合成プラントを目指した研究開発も進めている。

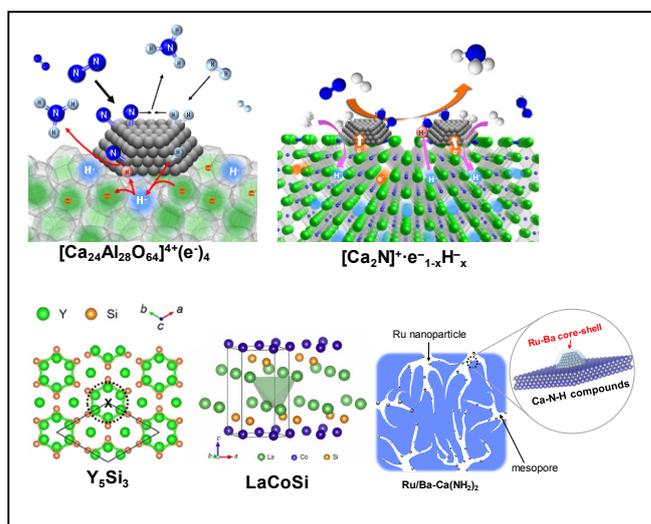


図 開発したエレクトライド触媒群

[共著者(所属)]

細野秀雄(東京工業大学・元素戦略研究センター)

[関連プロジェクト]

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>電子材料拠点

[参考文献](最大3本)

- [1] M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S.-W. Kim, M. Hara, H. Hosono, *Nat. Chem.*, **4**, 934 (2012).
- [2] M. Kitano, Y. Inoue, H. Ishikawa, K. Yamagata, T. Nakao, T. Tada, S. Matsuishi, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, *Chem. Sci.*, **7**, 4036 (2016).
- [3] M. Kitano, Y. Inoue, M. Sasase, K. Kishida, Y. Kobayashi, K. Nishiyama, T. Tada, S. Kawamura, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 2648 (2018).

[関連WEB](最大2本)

- [1] <https://www.mces.titech.ac.jp/authors/kitano>