

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15358

研究課題名(和文) 異種バリウム化合物中水素化バリウムを用いた低温駆動高活性アンモニア合成触媒の開発

研究課題名(英文) Low temperature ammonia synthesis over the mixture BaH₂ and Ba compound

研究代表者

服部 真史 (Hattori, Masashi)

東京工業大学・科学技術創成研究院・特任助教

研究者番号：10713539

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：フッ化バリウム(BaF₂)とカルシウムハイドライド(CaH₂)を混合、アンモニア雰囲気下で加熱することで高比表面積のフッ化水素化カルシウム(CaFH)を合成することに成功した。このCaFHにおいて、Ca-Fの強い結合力によってCa-Hの結合力が弱まることが知られており、結果CaFHからは50程度の低温で水素が脱離し、水素が脱離したCaFHは高い電子供与能を示す。このCaFH担体に担持されたRu微粒子触媒は、CaFHからの電子供与によって、100程度でも高いアンモニア生成能力を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アンモニアは特に農業用肥料の主材料として、世界で最も生成されている最重要化学物質である。その生成量は年間1.8億トンにも達し、アンモニア生成エネルギーは世界の全消費エネルギーの内の1%を占める。今後懸念される人口増加に伴うアンモニア消費量の増大を考えると、エネルギー消費を抑えた効率的アンモニア合成手法の確立は最重要の課題である。

本研究によって得られたアンモニア合成触媒は、固体触媒としては初めて100程度の低温からアンモニア合成を可能とする触媒であり、アンモニア合成に係るエネルギーを大幅に低減する可能性を有している。以上の理由から社会にインパクトを与えるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We report a new approach for low temperature ammonia synthesis that uses a stable electron-donating heterogeneous catalyst, cubic CaFH, a solid solution of CaF₂ and CaH₂ formed at low temperatures. The catalyst produced ammonia from N₂ and H₂ gases at 50 °C. The catalytic performance can be attributed to the weak ionic bonds between Ca²⁺ and H⁻ ions in the solid solution and the facile release of hydrogen atoms from H⁻ sites.

研究分野：触媒化学

キーワード：低温アンモニア合成 固体アンモニア合成触媒

1. 研究開始当初の背景

アンモニアは特に農業用肥料の主材料として、世界で最も生成されている最重要化学物質である。その生成量は年間 1.8 億トンにも達し、アンモニア生成エネルギーは世界の全消費エネルギーの内の 1%を占める。今後懸念される人口増加に伴うアンモニア消費量の増大を考えると、エネルギー消費を抑えた効率的アンモニア合成手法の確立は最重要の課題である。

一般的な工業用アンモニア合成鉄触媒は、アンモニア生成に高温・高圧 (< 20 MPa, 400 °C) を必要とし、非常にエネルギーコストが高い。ここで、窒素、水素からのアンモニア生成は発熱反応であることを考えると、従来のアンモニア合成触媒に必要とされる、高温雰囲気はアンモニアの効率的生成を阻害している。従って、低温でアンモニア合成を可能とする触媒は低エネルギーで効率的にアンモニア合成を可能とする画期的な触媒となりうる。しかし、アンモニア合成における最大の障壁は強固な窒素三重結合の解離であり、このために高い熱エネルギーが必須となる。この窒素三重結合は、Fe、Ru、Co などの遷移金属から窒素への電子供与によって弱まることが広く知られており、この電子供与能は電子供与体から遷移金属への電子供与によって強く活性化される。つまり、低温において強い電子供与能を持つ電子供与体の開発は、低温で動作するアンモニア合成触媒の開発のために必須であり、重要な研究課題である。

2. 研究の目的

本申請研究では、酸化バリウム (BaO) やフッ化バリウム (BaF₂) 中に形成されたバリウムハイドライド (BaH₂) が特異的に低温で強い電子供与能を持つことに着目し、上述した低温において強い電子供与能を持つ電子供与体としてこれらを利用することで、従来の固体触媒では不可能であった低温度でも効率的にアンモニアを合成する触媒の開発を目的とした。

また研究の過程において、カルシウムハイドライド (CaH₂) においても BaH₂ と同様の現象が起こることを見出し、CaH₂ を利用した触媒の開発についても併せて目的とした。

3. 研究の方法

本申請研究では、合成手法を含めた触媒の開発および触媒動作メカニズムの解明を目標に研究を展開した。

本申請研究のターゲットである BaO、BaF₂ 中に形成された BaH₂ を電子供与体として応用した触媒の最適な形態として、BaH₂ が表面に高分散した担体に Ru をはじめとした遷移金属微粒子を担持した担持金属触媒を考えた。このような担体の調製法として、CaH₂ 粉末と BaO や BaF₂ 粉末を混合、熱反応させる手法を考案した。上記手法で合成した BaO-BaH₂ 混合物や BaF₂-BaH₂ 混合物、および副次的に形成されるフッ化水素化カルシウム (CaFH) を担体として Ru 微粒子を担持した触媒について、アンモニア合成における反応温度特性および反応圧力特性評価などを通じて評

価、比較を行ない低温でのアンモニア合成に最適な触媒を見出した。

さらに、最適なアンモニア合成触媒について、XRD、TEM などから得られる構造情報や XPS から得られる電子的情報を基に触媒の動作メカニズムの解明に取り組んだ。

4. 研究成果

本研究では、まず BaO と CaH₂ の反応によって形成された BaO と BaH₂ の混合物 (BaO-BaH₂) において、BaH₂ からの水素脱離温度が低下する現象に着目した。

水素欠陥含有アルカリ土類水素化物は低い仕事関数を持ち、そのため高い電子供与能を示し、これらの担体を用いたアンモニア合成触媒は高い活性を示すことが報告されている (*Chem. Sci.* 2016, 7, 4036)。この低い仕事関数は水素化物中の H-イオンが H として放出される際に残留する電子によって説明される。つまり、アルカリ土類水素化物における水素脱離温度を下げる事が出来れば、低温で高いアンモニア合成活性を示す触媒の開発が可能であると考えられる。

上記 BaO-BaH₂ における水素脱離温度の低下は、Ba-O の結合力と Ba-H の結合力の差によって説明される。つまり、BaO-BaH₂ において、強い Ba-O の結合が存在するため、相対的に Ba-H の結合力が弱まるため、結果、水素脱離温度が低下すると考えられる。さらなる水素温度の低減のため、Ba-O と同様に強い結合力を持つ Ba-F、Ca-F 結合を持つ物質中とアルカリ土類水素化物の混合物を担体として用いた触媒の調製を行った。

各種検討の結果、BaF₂ と CaH₂ の反応によって形成される CaFH 固溶体が最も低い温度で水素を放出することを見出した。CaFH は 50 程度から水素を放出し、高い電子供与能を示す。結果、CaFH 固溶体に Ru 微粒子を担持した触媒 (Ru/CaFH) は 100 程度でもアンモニア合成が可能であることが確認された (*Nat. Commun.* 2020, 11, 2001)。このような低温でアンモニア合成が可能な固体触媒はこれまで報告がない。

さらに、CaFH は高い電子供与能を示すため、Ru/CaFH は各反応温度で高いアンモニア合成活性を示し、340 においては反応平衡に達する活性を示した (図 1)。

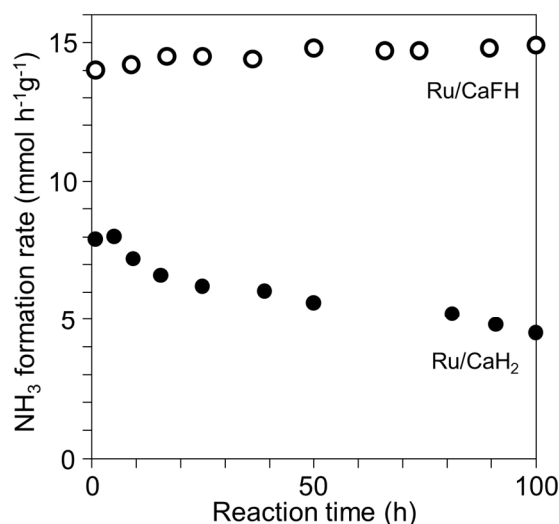


図 1. 340°Cにおける Ru/CaFH と Ru/CaH₂ のアンモニア合成活性.

さらに、上記水素化物電子供与体と貴金属であるルテニウム以外の遷移金属を組み合わせた触媒の模索を行い、硝酸バリウムを担持した酸化鉄 (Fe_2O_3) を CaH_2 で還元した、 BaO - BaH_2 と Fe 粒子が組み合わさった触媒 ($\text{Fe}/\text{BaO}-\text{BaH}_2$) が、現状工業的に用いられるアンモニア合成鉄触媒に比べて、高い活性を示し、さらに工業用鉄触媒が動作しない温度 (< 200) で動作することを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hattori Masashi, Iijima Shinya, Nakao Takuya, Hosono Hideo, Hara Michikazu	4. 巻 11
2. 論文標題 Solid solution for catalytic ammonia synthesis from nitrogen and hydrogen gases at 50 °C	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-020-15868-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

50 で水素と窒素からアンモニアを合成する新触媒 https://www.titech.ac.jp/news/2020/046682.html

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------