

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02512

研究課題名（和文）ヒドリド化合物を利用した貴金属フリーなアンモニア合成・分解触媒の創出

研究課題名（英文）Development of precious metal-free catalysts consisting of hydride material for ammonia synthesis and decomposition

研究代表者

北野 政明 (Kitano, Masaaki)

東京工業大学・元素戦略研究センター・准教授

研究者番号：50470117

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高密度にヒドリドイオンを含有する材料を合成し、ヒドリド化合物が有する様々な物性（電子供与性、高速イオン導電性など）を利用することで、温和な条件下で優れた触媒活性を示す貴金属フリーなアンモニア合成および分解触媒を創出することを目指した。BaCeO₃-xNyHz, LaH₃-2xOx, CeH₃-2xOx, LaN, CeN, CaNHなどの担体材料が貴金属触媒上でのアンモニア合成・分解反応を著しく促進することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素エネルギー社会の構築において、アンモニアは有力な水素エネルギーキャリアとして注目されており、温和な条件下でアンモニアを合成・分解できる新たな触媒の開発が求められている。本成果は、その両反応に対して貴金属を使用せず、材料中のN³⁻、H⁻、e⁻などのアニオンサイトを活性点として利用することで高効率化を達成するという学術的に新しい概念を確立した。再生可能エネルギー由来の水素をアンモニアに変換するグリーンアンモニアプロセス構築には、低温低圧で作動する革新的触媒が重要であり、本成果はそのようなプロセス構築に貢献できる可能性を秘めている。

研究成果の概要（英文）：In the present study, we have focused on the hydride-based materials as supports of precious metal-free catalysts in ammonia synthesis and decomposition reaction. Unique properties such as electron donating ability and hydride ion mobility are demonstrated to promote the supported metal catalysts. BaCeO₃-xNyHz, LaH₃-2xOx, CeH₃-2xOx, LaN, CeN, CaNH were found to function as efficient catalyst supports in ammonia synthesis and decomposition reactions.

研究分野：触媒化学

キーワード：ヒドリド化合物 触媒 アンモニア合成 アンモニア分解

1. 研究開始当初の背景

工業的なアンモニア合成プロセスでは、鉄系触媒が用いられており律速段階である窒素分子解離反応を促進するために、400~500°C程度の高圧条件が用いられている。アンモニア合成は、発熱反応であるためこのような高温条件は熱力学的に不利であり、効率よくアンモニア生成するために100~300気圧程度の高圧条件にすることで、アンモニア生成側に平衡をずらし高い収率を得ている。また、アンモニア分解反応では平衡転化率100%となる温度が500°C程度であるため、500°C程度で高効率に作動する触媒が求められている。Ru ナノ粒子触媒を用いれば容易に500°Cで100%に近い転化率を達成できるが、Fe や Ni のような卑金属からなる触媒を用いてアンモニア分解を行うと、700°C近い高温条件が必須でありエネルギー多消費プロセスとなる。近年、アンモニア分子は10気圧、室温で液化が可能であり、その体積密度は液体水素の1.5倍であることから、水素貯蔵材料として期待されている。水素貯蔵材料としてアンモニアを利用する場合、できるだけ温和な条件でのアンモニア合成および分解を行うことが必須である。また、アンモニア合成・分解の両反応においてRu触媒が最も高活性でありそれに代わる触媒はいまだ見いだされていない。元素戦略的観点から、より安価な金属種による代替技術が求められている。

2. 研究の目的

Ni や Co のような卑金属触媒を用いる場合、最大の障壁となるのが、低温での窒素分子の活性化である。これは、これらの金属種がRu触媒などに比べ窒素吸着能が低いためであり、反応速度を向上のために高温条件が必要となる。この問題を克服するために、本研究では、高密度にヒドリドイオンを含有する材料を合成し、ヒドリド化合物が有する様々な物性(電子供与性、高速イオン導電性など)を利用することで、温和な条件下で優れた触媒活性を示す貴金属フリーなアンモニア合成および分解触媒を創出することを目的とした。具体的にはヒドリド化合物として、アルカリ土類ニクトゲン化合物(M_2XH , $M = Ca, Sr, Ba$; $X = N, P$)や希土類酸水素化物($Ln_4H_xO_{(12-x)/2}$, $Ln = La, Ce, Y$ など)に着目し研究を行った。これらの材料は、100°C~400°C程度の温度領域で電子伝導およびヒドリドイオン導電性を示すため優れた還元特性が期待できるだけでなく、格子窒素や格子酸素サイトが担持金属種のアンカーとなり高分散状態で活性金属種を固定することも可能となる。これらの効果を利用し、Fe, Co, Ni などの卑金属触媒の性能を著しく向上させRu触媒を凌駕する触媒の創出を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、高密度にヒドリドイオンを有する材料の探索や新材料開発を中心に検討し、Ruを担持することで、既に報告しているRu/C12A7:eやRu/Ca₂NHなどの電子やヒドリドイオンを有する触媒群との触媒活性の違い、電子供与性の効果などを詳細に調べ、Ni, Coなどの非貴金属との活性界面形成の検討を行った。特に注目した材料として、希土類酸水素化物($Ln_4H_xO_{(12-x)/2}$, $Ln = La, Ce, Y$ など)や、担持金属—担体界面にアニオン欠陥を生じやすい窒素含有化合物(CaNH, LaN, CeN)などにも注目して研究を行った。

4. 研究成果

4.1. ペロブスカイト型酸窒素水素化物 BaCeO_{3-x}N_yH_z の合成とそれによるアンモニア合成

ペロブスカイト型構造を有するBaCeO₃のアニオンの一部をN³⁻およびH⁻イオンで置換した新物質BaCeO_{3-x}N_yH_zの合成に成功した(図1)。BaCeO_{3-x}N_yH_zは、CeO₂とBa(NH₂)₂を混合し、NH₃気流下300-600°Cで6時間程度加熱することにより得られ、赤褐色、黒色を呈しており可視光から近赤外光に大きな吸収を示す。一方、BaCeO₃は、白色粉末であり400nm以下の紫外光領域にのみ吸収帯を有する。一般的な窒化方法と同じようにBaCeO₃をNH₃気流下900°Cで6時間加熱処理した試料は、ほとんど粉体の色に変化はなく、400nm以上に非常に弱い吸収が観察された。このことから、BaCeO₃の格子酸素は安定であり、既存の手法でのアニオン置換が困難であることがわかる。一方で、本手法を用いると、高濃度にヘテロアニオンが導入されたことが示唆される。550°Cで合成した試料は、全てのピークがBaCeO₃と比較して低角度側へとシフトしており、O²⁻(138pm)よりもイオン半径の大きなN³⁻(146pm)が導入されていることが示唆される。H⁻のイオン半径は、O²⁻よりやや小さい(120~130pm)ことが知られている。また、Rietveld解析の結果からもBaCeO_{3-x}N_yH_zの格子体積は349.79Å³であり、BaCeO₃(340.49Å³)よりも大きくなっている。XPSおよびXAFS測定の結果から、BaCeO_{3-x}N_yH_z

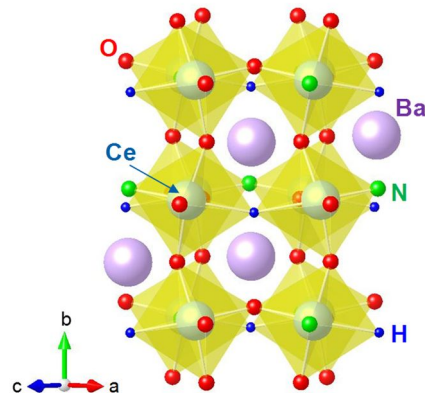


図1. BaCeO_{3-x}N_yH_zの結晶構造

中の Ce^{3+} の割合は、0.45 であり Ce^{3+} (114 pm) と Ce^{4+} (97 pm) とのイオン半径の違いも格子体積変化に大きな影響を与えていることがわかった。各種構造解析や元素分析の結果から、組成比は $BaCeO_{1.80}N_{0.57}H_{0.23}$ で表されることが明らかとなった。

各温度で合成した $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ に Ru を 5wt% 担持してアンモニア合成活性を調べると、合成温度が高くなるにつれて触媒活性は大きく向上し、ほぼ単相のペロブスカイト構造が得られた $550^\circ C$ の試料が最大活性を示した。 $BaCeO_3$ は比較的塩基性も高いため表面に Ru を担持すると、電子の促進効果により Ru 触媒の活性を向上させ、高いアンモニア活性が得られると報告されている。その Ru/ $BaCeO_3$ と比較して Ru/ $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ は、約 8 倍高い触媒活性を示した。 $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ の比表面積は $4.35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり比較に用いた $BaCeO_3$ ($2.25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) よりも表面積がやや高いが、担持された Ru の粒子径はいずれも 5 nm 程度であり担体による促進効果が明らかに異なっていることがわかる。さらに、温度依存性の結果から、原料である CeO_2 や $Ba(NH_2)_2$ に Ru を担持したものと比較しても Ru/ $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ は著しく高い触媒活性を示し、活性化エネルギーも 62 kJ mol^{-1} であり、既存の Ru 触媒の場合 ($85\text{--}103 \text{ kJ mol}^{-1}$) とは反応メカニズムが異なることが示唆される。担持する金属種を Co、Fe などに変えると酸化物担体との差は図 2 に示すようにさらに顕著になる。図に示すような温和な実験条件 (10 気圧以下) では、Co、Fe を $BaCeO_3$ に担持してもほとんど触媒活性は得られない。これは、 $BaCeO_3$ だけでなく他の金属酸化物を担体にした場合も同じである。一方、Co や Fe を $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ に担持した場合は、高いアンモニア合成活性が得られ、Co の場合で約 40 倍 Fe の場合で約 200 倍 $BaCeO_3$ を担体とする場合より高い触媒活性が得られる。また、いずれの場合もアンモニア合成に対する活性化エネルギーは、 50 kJ mol^{-1} 以下であった。これらの触媒は $300^\circ C$ 程度の低温領域において、Ru/ CeO_2 、Cs-Ru/MgO、Ru/C12A7:e⁻、Ru/Ca₂N 等の Ru 触媒よりも高い触媒活性を示す。また、 $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ は、Ru、Fe、Co などの遷移金属ナノ粒子を担持せずとも安定したアンモニア合成活性を示す。

$BaCeO_{3-x}N_yH_z$ 触媒と既存の触媒とのアンモニア合成メカニズムの違いを図 3 にまとめる。 $BaCeO_3$ のような金属酸化物上に Ru などの遷移金属ナノ粒子を担持した触媒では、遷移金属表面でのみ N_2 および H_2 分子が解離する Langmuir-Hinshelwood 型機構で反応が進行する。そのため最適な窒素結合エネルギーを持つ Ru では比較的効率よく反応が進行するが、Fe や Co を用いた場合温和な条件下ではほとんど機能しない。一方、 $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ を担体にするると、遷移金属表面だけでなく担体の格子窒素および水素サイトも活性点として機能する Mars-van Krevelen 型機構で反応が進行することで優れたアンモニア合成活性が得られる。格子窒素が遷移金属上で解離吸着した水素または担体中の格子水素 (H^- イオン) によって水素化され、 NH_3 の生成とともに窒素空孔が形成される。窒素空孔に隣接する Ce サイトは窒素吸着エネルギーが高く、担持金属—担体界面での N_2 解離を大きく促進できると考えられる。また、形成された窒素空孔サイトに N_2 分子が吸着し、 $N\equiv N$ の直接解離ではなく、格子の H^- イオンおよび遷移金属上の水素種が活性化された N_2 と反応して逐次的に窒素結合解離が進行している可能性もある。このようなメカニズムは、金属錯体などで観察されており DFT 計算からもこのようなパスを通る方が N_2 の直接解離よりも活性化エネルギーを下げられるという報告が多く存在する。Co のような窒素解離能力の低い遷移金属を担持した場合は、このメカニズムで反応が進行する可能性が高いと考えている。

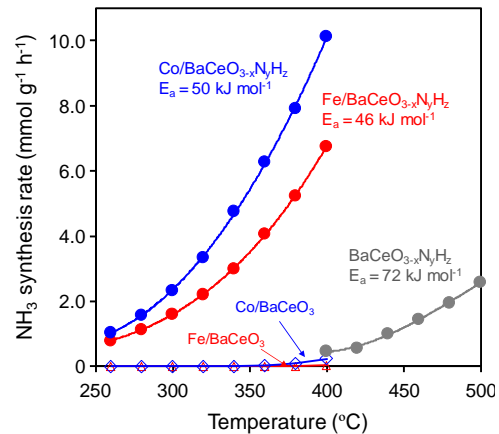
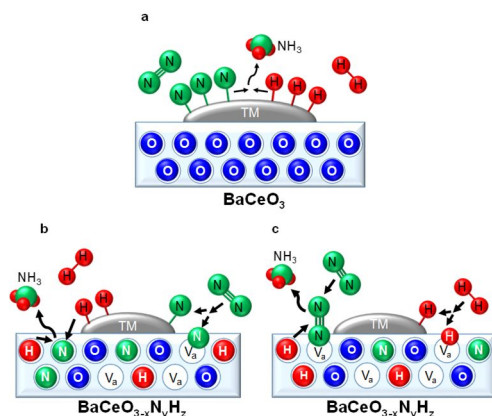


図 2 .Co,Fe を担持した $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ のアンモニア合成活性

図 3 . 遷移金属担持 $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ 上でのアンモニア合成メカニズム



4.2. 希土類酸水素化物を利用した低温アンモニア合成

希土類酸水素化物である $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ は、中温域 (200 ~ 400°C) で世界最高のヒドリドイオン伝導度を示す物質であり、これを担体とした低温でのアンモニア合成を検討した。ヒドリドイオン濃度の異なる $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ ($0.25 \leq x \leq 1$) に Ru を担持しアンモニア合成活性を調べたところ、ヒドリドイオン濃度によらずほぼ同程度の活性を示した。また、Ru/ $\text{LaH}_{2.5}\text{O}_{0.25}$ 触媒のアンモニア合成に対する活性化エネルギーは約 64 kJ mol⁻¹ であり、 $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ のヒドリドイオン伝導性の活性化エネルギー (96 - 125 kJ mol⁻¹) よりもかなり小さいことがわかった。このことから、 $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ のバルクのヒドリドイオン伝導が直接触媒活性に影響を与えるわけではないことが示された。ただし図 4 に示すように、Ru/ $\text{LaH}_{2.5}\text{O}_{0.25}$ 触媒は 260°C 以下の低い反応温度領域でも高いアンモニア合成活性を示し、Ru/ La_2O_3 と比較すると約 100°C 低温で作動する。La サイトを Ce に変えた Ru/ $\text{CeH}_{3-2x}\text{O}_x$ においても同様に Ru/ CeO_2 より 100°C 低温で作動することから、格子のヒドリドが低温アンモニア合成の促進に大きく寄与していることは明らかである。高いアンモニア合成活性の要因は、Ru - 担体界面の H⁻ イオンの移動度によって決まっており、H⁻ イオンが抜けた空孔に生じる電子によって担持された Ru ナノ粒子の電子状態が負の状態になることに由来する。このように希土類酸水素化物は、優れた促進効果を持つことから今後非貴金属との組み合わせも検討する予定である。

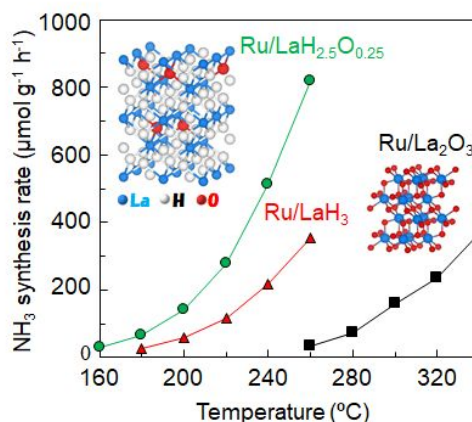


図 4. Ru/ $\text{LaH}_{2.5}\text{O}_{0.25}$ 触媒のアンモニア合成活性

4.3. 希土類窒化物担持 Ni 触媒によるアンモニア合成

単独では活性を示さない Ni と LaN を組み合わせることで、Ru に匹敵する優れたアンモニア合成触媒を実現した。アンモニア合成触媒は、金属の表面で窒素が解離する過程が全体の反応速度を支配しているため、金属表面への窒素の吸着エネルギーが触媒活性の指標とされており、最適な窒素吸着エネルギーを有する Ru が最も高い活性を示す。一方で、窒素吸着エネルギーが非常に小さい Ni は、ほとんど触媒活性を示さないことが知られていた。実際 400 度 10 気圧以下の温和な条件下で、Ni 粒子および酸化物などに Ni を担持した触媒は全く活性を示さない。また、C12A7:e⁻ のような電子供与性の高い担体上に Ni を担持しても活性は発現しない。一方 Ni/LaN 触媒では、H₂ 分子の活性化をニッケル上でまた 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で、きわめて高いアンモニア合成活性を実現できた (図 5)。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。LaN だけでなく CeN や YN 等も Ni と組み合わせると同じメカニズムでアンモニア合成反応を進行させ、担体の窒素空孔形成エネルギーが小さいほど、高いアンモニア合成活性を示すことが明らかとなっている。本成果は、金属表面ではなく、担体表面の窒素空孔という新たな反応場を利用することで、単独では活性を示さない金属種でもアンモニア合成の優れた触媒となるといって、新たなコンセプトを提示したものである。

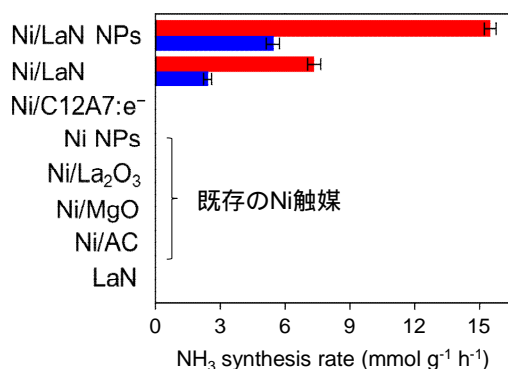


図 5. 各種担持 Ni 触媒のアンモニア合成活性 (400°C, 赤: 0.9 MPa, 青: 0.1 MPa)

4.4. アルカリ土類窒素含有化合物のアニオン欠陥を利用したアンモニア分解

岩塩型結晶構造を有する CaNH に Ni ナノ粒子を固定した触媒が、一般的な酸化物に Ni を担持した触媒である Ni/Al₂O₃ や Ni/CaO に比べて、高いアンモニア分解活性を示すことを明らかにした。Ni/CaNH 界面を増大させるためより高い表面積 (39 m²g⁻¹) を有する CaNH-HS に Ni を担持した触媒 (Ni/CaNH-HS) を用いるとさらに触媒活性は向上し、酸化物に担持した Ni 触媒に比べて約 100°C 低温でアンモニア分解反応を進行させることがわかった。また、触媒中に含まれる Ni 重量当たりの水素生成速度を算出したところ、世界最高レベルの触媒活性を持つことが明らかとなった。Ni を担持していない CaNH のみでもアンモニア分解活性が発現することから、CaNH

自身に活性点が存在することが示唆された。これらの結果から、CaNH 表面のアニオン欠陥がアンモニア分解に寄与していると考え、密度汎関数理論を用いて CaNH 表面の欠陥サイトにトラップされる電子の分布を計算した。その結果、NH²⁻欠陥の近傍にアニオン性の電子が広く分布していることが計算から明らかとなった。また、欠陥近傍に存在する電子の電荷量を算出したところ、2 価の NH²⁻イオンに匹敵する値が算出された。この結果から、CaNH 表面の NH²⁻イオンが水素と窒素として脱離すると欠陥近傍に 2 個の電子が局在することが示唆された。

NH²⁻欠陥を有する CaNH に対してアンモニアガスをパルス状に導入すると、反応温度 50°C という低温であるにもかかわらず、供給したアンモニアは消費され、水素の生成が確認された。一方、窒素は生成せず、水素の生成もパルス測定初期にのみ観察

されることから、本反応は触媒的な反応ではなく NH²⁻欠陥に存在する電子とアンモニアが反応することで水素が生成し、欠陥に NH 種が形成される量論反応であると考えられる。パルス測定の前後において試料の色を比較すると、アンモニアと欠陥が反応することによって欠陥に固有の色が消失し、元の白色へと変化している。以上の結果から、CaNH 表面の NH²⁻欠陥はアンモニア分子を強く吸着するだけでなく、アニオン電子の高い反応性によりアンモニア分子の N-H 結合が速やかに活性化されることが明かかになった。同様の現象は、Ni/CaNH 触媒においても観察され、低温でのアンモニア分子の活性化は、主に CaNH の表面に形成される NH²⁻欠陥によって進行すると考えられる。欠陥とアンモニアが反応した際に生じる表面吸着種を赤外分光法により観察した結果、NH²⁻欠陥を導入した CaNH では、3180 cm⁻¹ 付近にピークが観測された。このピークは CaNH に含まれる NH²⁻イオンの N-H 伸縮振動に帰属される。これに対してアンモニアを吸着させた CaNH では、3220, 3270 cm⁻¹ 付近に特徴的なピークが観測された。これらの 2 つのピークは Ca(NH₂)₂ に含まれる NH₂イオンの対称および逆対称伸縮振動によく一致することから、NH₂種が表面に形成されていることが示唆された。DFT 計算からも Ni 表面より NH²⁻欠陥を導入した CaNH 表面に優先的にアンモニア分子が吸着することが明らかとなっており、本触媒では Ni-CaNH 界面に存在する NH²⁻欠陥が活性点として機能し、アンモニア分解を促進することを明らかにした。

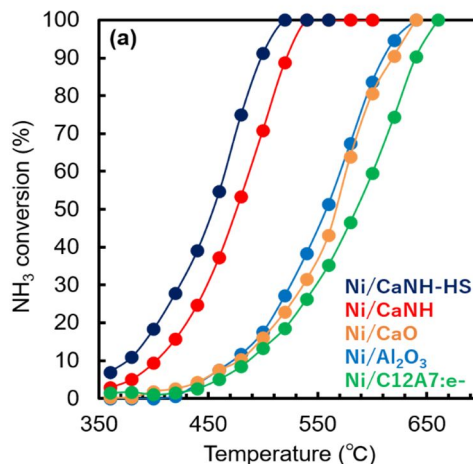


図 6. 各種担持 Ni 触媒のアンモニア分解活性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計24件（うち査読付論文 17件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 小笠原気八, 宮崎雅義, 細野秀雄, 北野政明	4. 巻 64
2. 論文標題 Niを担持した六方晶BaTiO _{3-x} Nyを触媒としたアンモニア分解	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 63-65
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Han Fei, Sun Han, Zhao Zhenchao, Xu Yaxin, Dong Hong, Liu Weiwei, Sun Lu, Wang Zhili, Hou Guangjin, Kitano Masaaki, Li Wei, Shen Meiqing, Chen Haijun	4. 巻 12
2. 論文標題 Selective Catalytic Reduction of NO _x by Methanol on Metal-Free Zeolite with Bronsted and Lewis Acid Pair	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 2403 ~ 2414
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c05624	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Inoue Yasunori, Kitano Masaaki, Hosono Hideo	4. 巻 11
2. 論文標題 Comment on Weber et al. Mayenite-Based Electride C12A7e-: A Reactivity and Stability Study. Catalysts 2021, 11, 334	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 1154 ~ 1154
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal11101154	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ogasawara Kiya, Nakao Takuya, Kishida Kazuhisa, Ye Tian-Nan, Lu Yangfan, Abe Hitoshi, Niwa Yasuhiro, Sasase Masato, Kitano Masaaki, Hosono Hideo	4. 巻 11
2. 論文標題 Ammonia Decomposition over CaNH-Supported Ni Catalysts via an NH ₂ -Vacancy-Mediated Mars-van Krevelen Mechanism	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 11005 ~ 11015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c01934	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ye Tian-Nan, Park Sang-Won, Lu Yangfan, Li Jiang, Wu Jiazhen, Sasase Masato, Kitano Masaaki, Hosono Hideo	4. 巻 143
2. 論文標題 Dissociative and Associative Concerted Mechanism for Ammonia Synthesis over Co-Based Catalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 12857 ~ 12866
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c06657	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yiliguma, Park Sang-Won, Li Jiang, Sasase Masato, Kitano Masaaki, Hosono Hideo	4. 巻 11
2. 論文標題 C2 Vacancy-Mediated N ₂ Activation over Ni-Loaded Rare-Earth Dicarbides for Ammonia Synthesis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 7595 ~ 7603
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c01646	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hosono Hideo, Kitano Masaaki	4. 巻 121
2. 論文標題 Advances in Materials and Applications of Inorganic Electrides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Reviews	6. 最初と最後の頁 3121 ~ 3185
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemrev.0c01071	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakao Takuya, Ogasawara Kiya, Kitano Masaaki, Matsuishi Satoru, Sushko Peter V., Hosono Hideo	4. 巻 12
2. 論文標題 Ship-in-a-Bottle Synthesis of High Concentration of N ₂ Molecules in a Cage-Structured Electride	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1295 ~ 1299
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c03800	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kitano Masaaki, Yamagata Kyosuke, Hosono Hideo	4. 巻 47
2. 論文標題 Why Ca ₂ NH works as an efficient and stable support of Ru catalyst in ammonia synthesis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Research on Chemical Intermediates	6. 最初と最後の頁 235 ~ 248
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11164-020-04332-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ooya Kayato, Li Jiang, Fukui Keiga, Imura Soshi, Nakao Takuya, Ogasawara Kiya, Sasase Masato, Abe Hitoshi, Niwa Yasuhiro, Kitano Masaaki, Hosono Hideo	4. 巻 11
2. 論文標題 Ruthenium Catalysts Promoted by Lanthanide Oxyhydrides with High Hydride Ion Mobility for Low Temperature Ammonia Synthesis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2003723 ~ 2003723
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aenm.202003723	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 北野政明, 細野秀雄	4. 巻 44
2. 論文標題 ニッケルを用いた高性能アンモニア合成触媒の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ペトロテック	6. 最初と最後の頁 534-539
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ye Tian-Nan, Lu Yangfan, Kobayashi Yasukazu, Li Jiang, Park Sang-Won, Sasase Masato, Kitano Masaaki, Hosono Hideo	4. 巻 124
2. 論文標題 Efficient Ammonia Synthesis over Phase-Separated Nickel-Based Intermetallic Catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 28589 ~ 28595
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c09590	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lu Yangfan, Ye Tian-Nan, Park Sang-Won, Li Jiang, Sasase Masato, Abe Hitoshi, Niwa Yasuhiro, Kitano Masaaki, Hosono Hideo	4. 巻 10
2. 論文標題 Intermetallic ZrPd ₃ -Embedded Nanoporous ZrC as an Efficient and Stable Catalyst of the Suzuki Cross-Coupling Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 14366 ~ 14374
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c03416	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ye Tian-Nan, Park Sang-Won, Lu Yangfan, Li Jiang, Sasase Masato, Kitano Masaaki, Hosono Hideo	4. 巻 142
2. 論文標題 Contribution of Nitrogen Vacancies to Ammonia Synthesis over Metal Nitride Catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 14374 ~ 14383
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c06624	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ye Tian-Nan, Park Sang-Won, Lu Yangfan, Li Jiang, Sasase Masato, Kitano Masaaki, Tada Tomofumi, Hosono Hideo	4. 巻 583
2. 論文標題 Vacancy-enabled N ₂ activation for ammonia synthesis on an Ni-loaded catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 391 ~ 395
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-020-2464-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kishida Kazuhisa, Kitano Masaaki, Sasase Masato, Sushko Peter V., Abe Hitoshi, Niwa Yasuhiro, Ogasawara Kiya, Yokoyama Toshiharu, Hosono Hideo	4. 巻 3
2. 論文標題 Air-Stable Calcium Cyanamide-Supported Ruthenium Catalyst for Ammonia Synthesis and Decomposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 6573 ~ 6582
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00754	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 北野政明, 鯨井純, 細野秀雄	4. 巻 63
2. 論文標題 ペロブスカイト型酸窒素水素化物によるアンモニア合成	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 95-100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 北野政明, 細野秀雄	4. 巻 46
2. 論文標題 窒化物を利用した貴金属フリーアンモニア合成触媒	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 水素エネルギーシステム	6. 最初と最後の頁 23-27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kitano Masaaki, Kujirai Jun, Ogasawara Kiya, Matsuishi Satoru, Tada Tomofumi, Abe Hitoshi, Niwa Yasuhiro, Hosono Hideo	4. 巻 141
2. 論文標題 Low-Temperature Synthesis of Perovskite Oxynitride-Hydrides as Ammonia Synthesis Catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 20344 ~ 20353
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b10726	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ye Tian-Nan, Xiao Zewen, Li Jiang, Gong Yutong, Abe Hitoshi, Niwa Yasuhiro, Sasase Masato, Kitano Masaaki, Hosono Hideo	4. 巻 11
2. 論文標題 Stable single platinum atoms trapped in sub-nanometer cavities in $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ for chemoselective hydrogenation of nitroarenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1020
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-14216-9	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 該当する

1. 著者名 Li Jiang, Wu Jiazhen, Wang Haiyun, Lu Yangfan, Ye Tiannan, Sasase Masato, Wu Xiaojun, Kitano Masaaki, Inoshita Takeshi, Hosono Hideo	4. 巻 10
2. 論文標題 Acid-durable electrified with layered ruthenium for ammonia synthesis: boosting the activity of selective etching	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 5712 ~ 5718
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SC01539F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 細野秀雄, 北野政明	4. 巻 88
2. 論文標題 温和な条件下でのアンモニア合成用エレクトロライド触媒	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 271-275
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 北野政明, 原亨和, 細野秀雄	4. 巻 61
2. 論文標題 低仕事関数材料を利用したアンモニア合成触媒の創製	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 72-77
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 北野政明	4. 巻 62
2. 論文標題 カルシウム窒素水素化物を利用した低温作動アンモニア合成触媒の開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JXTG Technical Review	6. 最初と最後の頁 12-16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 北野政明
2. 発表標題 窒化物系材料を利用した貴金属フリーアンモニア合成触媒
3. 学会等名 第3回 ハイドロジェノミクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北野政明
2. 発表標題 アニオン欠陥を活性点とする新規アンモニア合成触媒の開発
3. 学会等名 第10回酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北野政明
2. 発表標題 アニオン空孔を活用した貴金属フリーアンモニア合成触媒
3. 学会等名 第2回機能材料設計・開発討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北野政明、鯨井純、小笠原気八、多田朋史、細野秀雄
2. 発表標題 希土類窒化物系材料の格子窒素および水素を利用したMars-van Krevelen機構によるアンモニア合成
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹越洋介, 小笠原気八, 北野政明, 細野秀雄
2. 発表標題 希土類窒化物中の窒素欠陥および担持Niを活性種とするアンモニア分解
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鯨井純, 北野政明, 小笠原気八, 多田朋史, 細野秀雄
2. 発表標題 BaCeO ₃ -xNyHzを触媒とするアンモニア合成
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小笠原気八, 岸田和久, 北野政明, 細野秀雄
2. 発表標題 Ni担持 CaNH触 媒上での NH ₂ -欠陥を介した Mars-van Krevelen 機構 による による による アンモニア分解反応
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阿部涼介, 北野政明, 小笠原気八, 細野秀雄
2. 発表標題 ヒドリド化合物触媒を用いた光誘起アンモニア合成
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小笠原気八, 岸田和久, 北野政明, 細野秀雄
2. 発表標題 Ni担持CaNH触媒上のアニオン空孔を利用したアンモニア分解
3. 学会等名 第14回物性科学領域横断研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小笠原気八, 岸田和久, 北野政明, 細野秀雄
2. 発表標題 Ni/CaNH界面のアニオン欠陥を活性点とするアンモニア分解反応
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北野政明
2. 発表標題 ヒドリド化合物を利用した低温アンモニア合成触媒の開発
3. 学会等名 ニューセラミックス懇話会第237回研究会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北野政明
2. 発表標題 低温アンモニア合成を目指した電子化物・水素化物触媒材料の開発
3. 学会等名 第2回ヒドリドイオニクス研究会(第75回固体イオニクス研究会)(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaaki Kitano
2. 発表標題 Electride and Hydride Materials as New Solid Catalysts
3. 学会等名 南開大学客員教授授与式(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaaki Kitano, Yasunori Inoue, Masato Sasase, Tomofumi Tada, Toshiharu Yokoyama, Michikazu Hara, Hideo Hosono
2. 発表標題 Calcium amide supported Ruthenium catalyst for low-temperature ammonia synthesis
3. 学会等名 The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT-8) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北野政明、大屋 彼野人、福井 慧賀、飯村 壮史、細野 秀雄
2. 発表標題 希土類酸水素化物を触媒に利用した低温アンモニア合成
3. 学会等名 第8回JACI/GSC シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaaki Kitano, Kayato Ooya, Keiga Fukui, Shoshi Iimura, Tomofumi Tada, Hideo Hosono
2. 発表標題 Lanthanide Oxyhydrides supported Ruthenium catalysts for ammonia synthesis
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaaki Kitano, Kayato Ooya, Keiga Fukui, Shoshi Iimura, Hideo Hosono
2. 発表標題 Lanthanum Oxyhydrides supported Ruthenium catalyst for ammonia synthesis
3. 学会等名 1st Int. Symposium "Hydrogenomics" combined with 14th Int. Symposium "Hydrogen & Energy"
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小笠原気八、岸田和久、北野政明、細野秀雄
2. 発表標題 CaNH 担持Ni 触媒の格子窒素を利用した高効率アンモニア分解
3. 学会等名 石油学会・第68回研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kiya Ogasawara, Kazuhisa Kishida, Masaaki Kitano, Hideo Hosono
2. 発表標題 NICKEL SUPPORTED ON CALCIUM IMIDE AS AN EFFICIENT CATALYST FOR AMMONIA DECOMPOSITION
3. 学会等名 The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-8)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 折茂 慎一、福谷 克之、藤田 健一	4. 発行年 2022年
2. 出版社 共立出版	5. 総ページ数 216
3. 書名 "水素" を使いこなすためのサイエンス ハイドロジェノミクス	

1. 著者名 関根 泰	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 344
3. 書名 有機ハイドライド・アンモニアの合成と利用プロセス	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>北野研究室HP https://www.mces.titech.ac.jp/authors/kitano/ 低温で高効率なアンモニア合成を実現 https://www.titech.ac.jp/news/2020/048610.html ニッケル触媒のアンモニア合成活性、窒素空孔の形成されやすさが鍵 https://www.titech.ac.jp/news/2020/047565.html ニッケルを使った高性能アンモニア合成触媒を開発 https://www.titech.ac.jp/news/2020/047268.html 貴金属使わずアンモニア合成触媒となる新物質発見 https://www.titech.ac.jp/news/2019/045664.html 貴金属使わずアンモニア合成触媒となる新物質発見 https://www.jst.go.jp/pr/announce/20191122/index.html Ba-Ce-based perovskite makes ammonia https://cen.acs.org/materials/inorganic-chemistry/Ba-Ce-based-perovskite-makes/97/i47?utm_source=LatestNews&utm_medium=LatestNews&utm_campaign=CENRSS Perovskite for low-temperature ammonia production https://www.materialstoday.com/materials-chemistry/news/perovskite-for-lowtemperature-ammonia-production/</p>
--

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
---------	---------