

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

東京工業大学・元素戦略研究センター 准教授 きたの まさあき
北野 政明



1. はじめに

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℃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℃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²⁾。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^{3,4)}。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させることを見出している⁵⁻⁹⁾。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^{10,11)}、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。

2. Ca₂NH 担持 Ru 触媒

Ca₂NH は、アルカリ土類ニクトゲン化合物 M₂XH (M = Ca, Sr, Ba; X = N, P) の一種でありカルシウムが +2 価で、窒素が -3 価を有するため、NCa₆ 八面体から成る層は正に帯電しており、層間の 2 次元に広がった空間内にヒドリド (H⁻) イオンを内包することができる (図 1)。すな

わち、Ca₂NH はヒドリド化合物と見なせる。H⁻ イオンは、LiH や CaH₂ などでみられるように電気陰性度の低いアルカリ金属やアルカリ土類金属と水素が結合した際に形成される。これは、水素が中間的な電気陰性度を有し両極性を示すためである。したがって電気陰性度の高い酸素や窒素などと結合すればプロトン (H⁺) として振舞う。ヒドリド材料は、H⁻ イオン自体が高い還元能 (-2.25 V vs NHE) を有するため還元剤として、また水素吸蔵材料として数多くの研究がなされてきた。また近年では、超伝導特性を示す LaFeAs (O_{1-x}H_x) やヒドリドイオン伝導性を示す La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y} 等も報告されており^{12,13)}、H⁻ イオンを含む物質が注目を集めている。我々は、C12A7 の研究からアンモニア合成反応における H⁻ イオンの役割に着目し、C12A7 よりも高密度に H⁻ イオンを内包できる Ca₂NH が Ru 触媒上でのアンモニア合成活性を大幅に促進することを見出した⁵⁾。Ca₂NH は、2 次元エレクトライドである [Ca₂N]^{+e⁻} を水素雰囲気中で加熱することにより容易に得られる。Ca₂N は、Ca₃N₂ と金属 Ca をモル比で 1:1 となるように混ぜ、真空条件下 800℃ で 50 時間以上加熱し、室温まで急冷することにより得られる。Ca₂N は、C12A7 エレクトライドよりも約 6 倍高い電子濃度 (1.39 × 10²² cm⁻³) を有し、(100) 面方向の仕事関数は 2.6 eV という非常に低い値を示す¹⁴⁾。これは、金属 Ca (2.9 eV) よりも低い値である。このような特徴から、Ca₂N に Ru を固定した触媒は、高いアンモニア合成活性を示すことが期待できる。実際に触媒活性を評価すると、長時間にわたって安定した触媒活性が得られた。しかし、反応後の触媒の X 線回折パターンは、元の Ca₂N とは全く異なり Ca₂NH が形成されていることがわかった。すなわち、層間に存在する電子は反応中に気相の水素もしくは Ru 表面からスピルオーバーした水素と反応して、H⁻ イオンが形成されたと考えられる。アニオン電子を含まない Ca₂NH が Ru 触媒を促進することがわかったので、同じ構成元素からなり、水素がプロトン (H⁺) として存在する CaNH に Ru を担持した触媒の性能も調べた。CaNH は Ca₂NH と同じく立方晶構造を有しているが、N-H 結合が存在するため 3122 cm⁻¹ に強い N-H 振動スペクトルが観測される。図 2 に示すように、Ru/CaNH 触媒はほとんどアンモニア合成活性を示さず、活性化エネルギーも既存の酸化物担持 Ru 触媒と同

程度の 110 kJ mol^{-1} であった。一方、Ru/Ca₂NH 触媒は 10 倍以上高い触媒活性を示し、活性化エネルギーも 60 kJ mol^{-1} という Ru/C12A7:e⁻ に匹敵する低い値を示した。このことから、Ca 窒化物に促進効果があるのではなく、H⁻ イオンの存在によって Ru 触媒の活性が大きく促進されていると考えられる。H⁻ イオンの促進効果を確認するために、Ca²⁺ と H⁻ イオンのみで構成される CaH₂ に Ru を担持した触媒を用いてアンモニア合成を行ったところ、Ru/Ca₂NH とほぼ同じ触媒活性および活性化エネルギーを示した。

Ca₂NH が Ru 上の窒素解離を促進できるかどうかを N₂ の同位体交換反応 ($^{28}\text{N}_2 + ^{30}\text{N}_2 = ^{29}\text{N}_2$) を行うことにより調べた。この反応によって生成する質量数 29 の N₂ を調べることで窒素の解離速度を調べることができる。Ru/Ca₂NH 触媒は Ru/CaNH よりも 30 倍高い反応速度を示し、この反応の活性化エネルギーも 59 kJ mol^{-1} であり Ru/CaNH (120 kJ mol^{-1}) の約半分であった。この値は、同反応を Ru/C12A7:e⁻ 触媒で行った場合 (58 kJ mol^{-1}) とほぼ同じであった。このことから、Ca₂NH は骨格中にアニオン電子を含まないにもかかわらず、C12A7:e⁻ に匹敵する高い電子供与性を有し N₂ 解離のエネルギー障壁を大幅に低減できることが示唆された。DFT (密度汎関数) 計算により Ca₂NH の仕事関数を算出すると、約 2.8 eV であり CaNH (>3.6 eV) よりもかなり小さな値を示した。さらに Ca₂NH に一部 H⁻ 欠陥を形成させると仕事関数は 2.3 eV まで減少した。つまり、アンモニア合成反応時に Ca₂NH 内に H⁻ 欠陥が形成されることで、低仕事関数の Ca₂NH_{1-x}e_x から Ru へ電子が供与され Ru 上での窒素解離が促進されていると考えられる (図 1)。実際に、Ru/Ca₂NH からの水素脱離挙動を H₂-TPD (昇温脱離ガス分析) により調べると 200-500°C 程度で水素の放出が確認された。このことから、アンモニア合成反応条件下で、Ru/Ca₂NH 触媒は H⁻ 欠陥を形成しやすいことがわかった。また、Ru/Ca₂N は同じ温度領域で水素吸蔵特性も示すため、水素の吸蔵脱離 ($[\text{Ca}_2\text{N}]^+ \cdot \text{H}^- \leftrightarrow [\text{Ca}_2\text{N}]^+ \cdot e^- + \text{H}$) を繰り返しながら触媒として機能していると考えられる。

反応メカニズムを調べるために、N₂ と D₂ からのアンモニア合成を行ったところ、反応初期に ND₃ ではなく NH₃ が優先して生成することが確認された。つまり、Ru 上で解離吸着した窒素種は、Ca₂NH 骨格中に含まれる H⁻ イオンと反応して NH₃ を生成する反応が支配的であることが示唆された。また、反応後の触媒を不活性ガス中で加熱すると、HD や D₂ が放出される。すなわち、骨格中の H⁻ イオンは、N 種との反応で消費され H⁻ 欠陥が生じるが、気相中の水素により H⁻ イオンが再生される。このように、格子 H⁻ イオンが関与する Mars-van Krevelen 機構で反応が進行していることが示された (図 3)。この反応メカニズムは、Ru 触媒表面上のみで解離吸着種が反応するメカニズムとは大きく異なっており、Ru 触媒が低温で高いアンモニア合成活性を示すために重要な点であると考えている。

さらに、L_nH_{2+x} (L_n = La, Ce, Y) などの水素化物に Ru を担持した触媒も、Ru/Ca₂NH と同様に低温で高いアンモニア合成活性を示すことを見出した⁶⁾。このように、ヒドリド化合物は低温で Ru などの金属ナノ粒子のアンモニア合成活性を著しく向上させる能力がある。近年、我々だけでなく骨格中にヒドリドイオンを含む材料 (LiH, BaH₂, BaTiO_{3-x}H_x, TiH₂) を用いた低温アンモニア合成の研究が盛んに行われており、ヒドリド化合物の触媒作用が注目されている^{10,11)}。

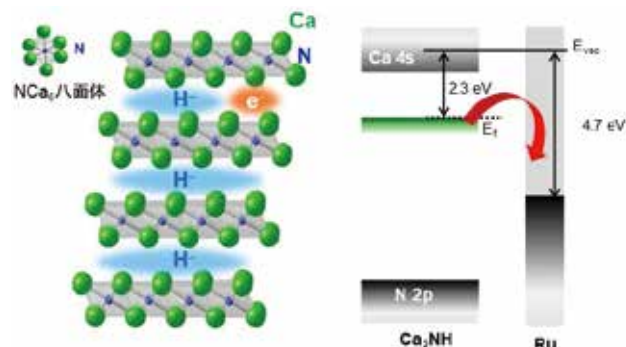


図 1 Ca₂NH の結晶構造と、Ca₂NH から Ru への電子移動

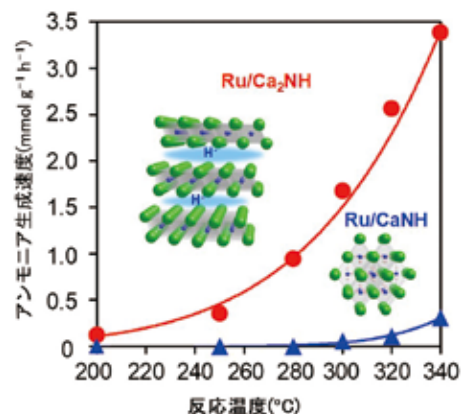


図 2 Ru/Ca₂NH および Ru/CaNH 触媒による大気圧条件下におけるアンモニア合成

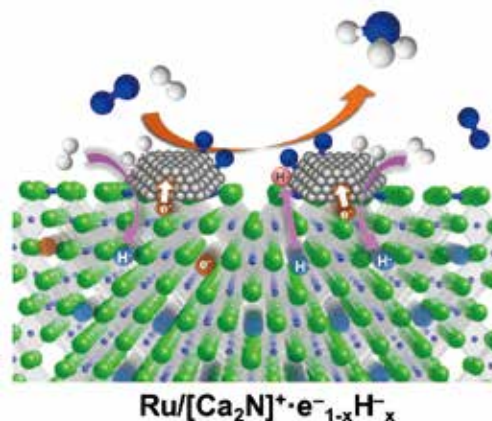


図 3 Ru/Ca₂NH 触媒上でのアンモニア合成反応メカニズム

3. アルカリ土類金属アミド担持金属触媒

Ru/Ca₂NH 触媒は、800℃で長時間真空加熱して合成しているため、表面積が 1m² g⁻¹ 程度しかなく、TOF (ターンオーバー頻度) 値は高いものの単位重量あたりのアンモニア合成速度があまり高くない問題点があった。高表面積な Ca₂NH 合成を検討する中で、低温で合成できる Ca(NH₂)₂ を原料にして Ca₂NH を合成する検討を行った。Ca(NH₂)₂ は、金属 Ca を液体アンモニア中に溶解させた後 100℃程度で加熱することにより合成されるため表面積が 10 m² g⁻¹ 程度のものが得られる。この物質は、Ca²⁺ と NH₂⁻ イオンからなるイオン結晶であり H⁻ イオンは有していない。さらに、200℃以上に加熱するとアンモニアを放出しながら分解する熱的に不安定な物質でもある。しかし、Ru や Co などが共存すると安定なアンモニア合成触媒として機能し、Ru/Ca₂NH 触媒よりも低温で著しく高い触媒活性を示すことがわかった^{15,16)}。

そこで、KNH₂、Yb(NH₂)₂、Eu(NH₂)₂、Ba(NH₂)₂、Sr(NH₂)₂ など様々なアミド材料に Ru を担持しアンモニア合成活性を調べたところ、いずれの材料もあまり高い活性は示さず、Ru/Ca(NH₂)₂ が特異的に高い活性を示すことが明らかとなった。反応後の触媒の表面積を調べると Ru/Ca(NH₂)₂ 触媒のみ 100 m² g⁻¹ 程度に大きく向上しており、他の材料は 15 m² g⁻¹ 以下であった。さらに、Ca(NH₂)₂ に少量の Ba (3at%) を添加したものに Ru を担持すると触媒性能が飛躍的に向上することがわかった (図 4)。この最も高い触媒活性を示した Ru/Ba-Ca(NH₂)₂ について詳細に構造解析を行った。

反応前後の窒素吸着等温線を調べると、出発物質である Ba-Ca(NH₂)₂ は細孔構造を持たず 17 m² g⁻¹ の表面積であるが、反応後の Ru/Ba-Ca(NH₂)₂ は 2~50 nm に不均一に分布したメソポーラス構造を持ち、表面積が約 100 m² g⁻¹ に増加していることがわかった。Ru を担持していない Ba-Ca(NH₂)₂ のみを同じ条件で熱処理してもメソポーラス構造は形成されず、表面積は 10 m² g⁻¹ に低下した。このような構造変化は、アンモニア合成活性評価前の水素雰囲気での前処理中に起こっていると考え、前処理温度の違いによる表面積の変化を詳細に調べると、Ru 源として用いている Ru(acac)₃ の分解が始まる 200-300℃付近で急激に表面積が増大することが明らかとなった。つまり、Ru(acac)₃ 分解による Ru ナノ粒子形成と同時に担体であるアミドが一部分解されてメソ孔が形成されていると考えられる (図 5)。また、一度形成されたメソポーラス構造は安定であり、100 時間以上反応を行った後でも維持されていることがわかった。反応後の触媒の XRD を調べたところ、Ca(NH₂)₂ は CaNH や Ca₂NH の混合物に変化していることがわかった。CaNH や Ca₂NH は、熱的に安定で 600℃以上に加熱しなければ分解しないため、長時間に反応を行ってもメソポーラス構造が維持されていると考えられる。

反応後の Ru/Ba-Ca(NH₂)₂ の表面局所構造を STEM により調べた結果、3nm 程度の Ru ナノ粒子が分散して担持されており、Ru ナノ粒子の表面に 1nm 程度の薄い層が形成されていることがわかった。EDX や XPS を用い触媒表面の組成分析を行うと、Ba/Ca 比は、0.23 になっており、反応前の Ba/Ca 比 0.03 に対してかなり大きくなっていることがわかった。このことから、担体中の Ba 種が表面に拡散し、Ru 表面上に層を形成し Ru-Ba コアシェル構造を形成していることが明らかとなった。このような特異な構造は、アミド化合物 (Ba-Ca(NH₂)₂) を出発物質にしなければ形成されず、Ba-Ca(NH₂)₂ をあらかじめ 400℃で水素加熱した後に Ru を担持した触媒では、1/10 程度の触媒活性しか得られない。これは、Ba-Ca(NH₂)₂ から不活性なイミド種 (BaNH, CaNH) のみが形成されるためであると考えられる。一方、反応後の触媒では、ヒドリド化合物 (Ca₂NH, Ba₂NH) が含まれており、これらが Ru-担体界面付近に形成されるため高い触媒活性が得られていると考えられる。Ba₂NH は 200℃から 400℃程度でヒドリドイオン伝導性を示すことが報告されており、容易にヒドリド欠陥体である Ba₂N を形成することが予想される。Ba₂N の仕事関数 (2.2 eV) は、Ca₂N (2.6 eV) よりも低い値であり、仕事関数の小さい Ba 種からの電子供与により Ru の触媒活性が大きく向上していると考えられる¹⁷⁾。

Ru/Ba-Ca(NH₂)₂ 触媒と既存の Ru 触媒 (Cs-Ru/MgO)、工業鉄触媒 (wüstite 型) の活性を比較すると、大気圧 (0.1 MPa) 条件下では既報の論文と同じく Cs-Ru/MgO 触媒は工業鉄触媒よりもはるかに高い活性を示すが、9 気圧程度に加圧すると、特に 360℃より低温では工業鉄触媒と活性が逆転する。これは、Ru 触媒上では低温で水素の強吸着が起こり窒素吸着を阻害する水素被毒が起こるためである。実際、260℃での水素次数を調べると -0.5 次であった。一方、Ru/Ba-Ca(NH₂)₂ 触媒は 260℃であっても水素に対する反応次数が +0.75 次であり、低温でも水素被毒の影響を受けないため、全ての温度領域においてきわめて高い活性を示した。このような低温で正の水素次数を示す Ru 触媒は報告例がない。また、260℃でのアンモニア生成速度は、Cs-Ru/MgO 触媒の約 100 倍にも達している (図 6)¹⁶⁾。この触媒活性は、我々が最初に開発した Ru/C12A7:e⁻ 触媒が 400℃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。この高い触媒活性は、700 時間 (約 1 ヶ月) の耐久試験を行っても触媒活性が低下しないことも確認できている¹⁵⁾。さらに、Ba-Ca(NH₂)₂ 担体は Co 触媒の活性も大幅に向上させる。Co/Ba-Ca(NH₂)₂ 触媒は、Ru/Ba-Ca(NH₂)₂ 触媒と比べると性能は劣るが Cs-Ru/MgO や工業鉄触媒よりも優れた活性を示し、貴金属を用いない触媒系の中でも最も高い触媒活性を示す。Ca(NH₂)₂ 系材料は本来熱的に不安定な材料であるが、Ru や Co 触媒と組み合わせる

ことで極めて安定に作動し、電子的にも構造的にも優れた促進効果があることを明らかにした。

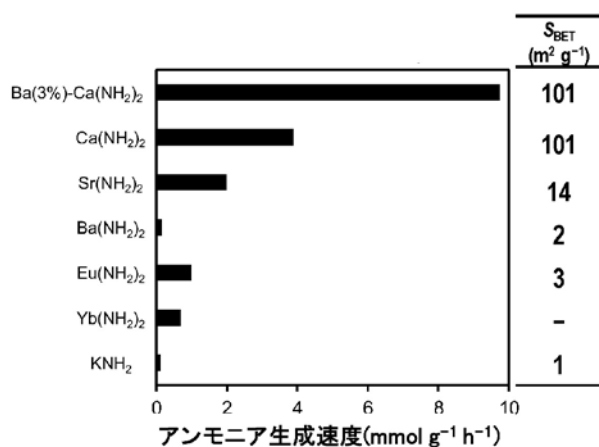


図4 各種金属アミド化合物担持 Ru (10wt%) 触媒による 300°C, 0.1MPa 条件下でのアンモニア合成活性および反応後の触媒の表面積

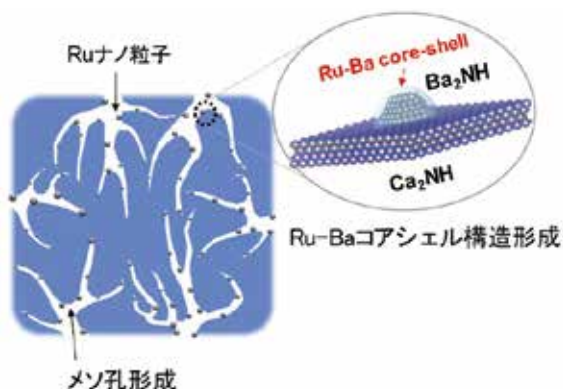


図5 Ru/Ba-Ca (NH₂)₂ 触媒の活性構造

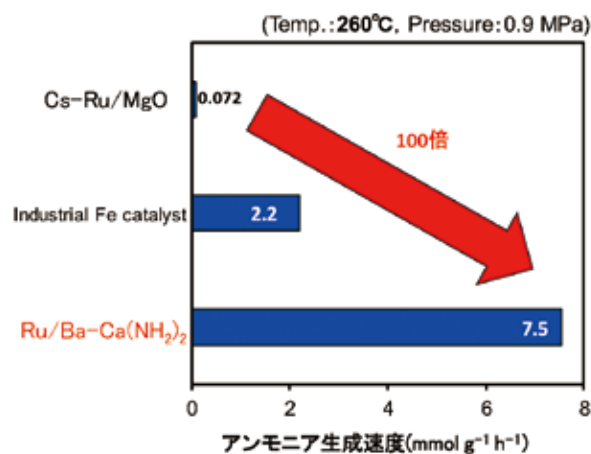


図6 Ru/Ba-Ca (NH₂)₂ 触媒と既存触媒とのアンモニア合成活性比較

4. まとめ

C12A7 エレクトライド触媒の開発をきっかけとして、低温でのアンモニア合成には、電子および H⁻ イオンを含む材料が非常に効果的であることを明らかにした。また、本稿では詳細は触れなかったが、Ba (NH₂)₂ と CeO₂ を原料とすることで新規のペロブスカイト型酸窒素水素化物 BaCeO_{3-x}N_yH_z の合成に成功している¹⁸⁾。この系では、電子および H⁻ イオンだけでなく格子窒素も反応に関与しており、本来、不活性な酸化物 (BaCeO₃) が導入されたヘテロアニオン (N,H) によって著しく触媒活性が向上することも最近見出している。このように、固体触媒材料のアニオンサイトに、電子も含めた様々なヘテロアニオンを導入した革新的な触媒材料を合成し、アンモニア合成だけでなく様々な触媒反応に展開していきたいと考えている。

この特別寄稿は「公益信託 ENEOS 水素基金」の 2017 年度の研究助成対象となられた先生方に寄稿をお願いし、ご快諾いただいたものです。

— 参考文献 —

- 1) F. Rosowski, A. Hornung, O. Hinrichsen, D. Herein, M. Muhler, G. Ertl; *Appl. Catal. A*, 151, 443 (1997).
- 2) M. Kitano, M. Hara, H. Hosono; *et al.*, *Nature Chem.*, 4, 934 (2012).
- 3) M. Kitano, M. Hara, H. Hosono; *et al.*, *Nature Commun.*, 6, 6731 (2015).
- 4) S. Kanbara, M. Kitano, M. Hara, H. Hosono; *et al.*; *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 14517 (2015).
- 5) 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).
- 6) H. Mizoguchi, M. Okunaka, M. Kitano, S. Matsuishi, T. Yokoyama, H. Hosono; *Inorg. Chem.* 55, 8833 (2016).
- 7) Y. Lu, J. Li, T. Tada, Y. Toda, S. Ueda, T. Yokoyama, M. Kitano, H. Hosono; *J. Am. Chem. Soc.* 138, 3970 (2016).
- 8) Y. Gong, J. Wu, M. Kitano, J. Wang, T. Ye, J. Li, Y. Kobayashi, K. Kishida, H. Abe, Y. Niwa, H. Yang, T. Tada, H. Hosono; *Nat. Catal.* 1, 178 (2018).
- 9) J. Wu, J. Li, Y. Gong, M. Kitano, T. Inoshita, H. Hosono; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58, 825 (2019).
- 10) Y. Kobayashi, Y. Tang, T. Kageyama, H. Yamashita, N. Masuda, S. Hosokawa, H. Kageyama; *J. Am. Chem. Soc.* 139, 18240 (2017).
- 11) P. K. Wang, F. Chang, W. B. Gao, J. P. Guo, G. T. Wu, T. He, P. Chen; *Nat. Chem.*, 9, 64 (2017).
- 12) M. Hiraishi, Si. Iimura, K. M. Kojima, J. Yamaura,

- H. Hiraka, K. Ikeda, P. Miao, Y. Ishikawa, S. Torii, M. Miyazaki, I. Yamauchi, A. Koda, K. Ishii, M. Yoshida, J. Mizuki, R. Kadono, R. Kumai, T. Kamiyama, T. Otomo, Y. Murakami, S. Matsuishi, H. Hosono; *Nat. Phys.*, 10, 300 (2014).
- 13) G. Kobayashi, Y. Hinuma, S. Matsuoka, A. Watanabe, I. Muhammad, M. Hirayama, M. Yonemura, T. Kamiyama, I. Tanaka, R. Kanno; *Science*, 351, 1314 (2016).
- 14) K. Lee, S. W. Kim, Y. Toda, S. Matsuishi, H. Hosono; *Nat. Phys.*, 494, 336 (2013).
- 15) Y. Inoue, M. Kitano, K. Kishida, H. Abe, Y. Niwa, M. Sasase, Y. Fujita, H. Ishikawa, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono; *ACS Catal.*, 6, 7577 (2016).
- 16) 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).
- 17) W. Ming, M. Yoon, M. H. Du, K. Lee, S. W. Kim; *J. Am. Chem. Soc.* 138, 15336 (2016).
- 18) M. Kitano, J. Kujirai, K. Ogasawara, S. Matsuishi, T. Tada, H. Abe, Y. Niwa, H. Hosono; *J. Am. Chem. Soc.* 141, 20344 (2019).