

## 貴金属使わずアンモニア合成触媒となる新物質発見

東京工業大学 物質理工学院 材料系の鯨井 純（修士課程1年）、元素戦略研究センターの北野 政明 准教授と細野 秀雄 栄誉教授らは、貴金属を使わずに低温でアンモニア合成活性を示す物質を見いだすことに成功した。ペロブスカイト型酸化物（ $BaCeO_3$ ）の酸素の一部を窒素や水素（ヒドリドイオン）に置き換えた新物質「 $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ 」の合成により実現した。

$BaCeO_3$ のような金属酸化物だけではアンモニア合成触媒の活性を示さないためルテニウムなどの貴金属ナノ粒子を表面に固定していたが、 $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ はルテニウムなどを固定しなくても触媒として働くことを解明した。さらに $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ 表面に鉄やコバルトなど安価な金属ナノ粒子を固定すると、ルテニウム触媒より低温で優れたアンモニア合成活性を示すことも見いだした。

通常、ペロブスカイト型酸化物の合成には $900^\circ\text{C}$ 以上の高温での加熱処理が必要であり、酸素サイトの一部をヒドリドイオンに置き換えるために、 $CaH_2$ （水素化カルシウム）などと $550^\circ\text{C}$ 付近の温度で一週間程度加熱する多段階の合成プロセスとなっている。またペロブスカイト型酸窒化物の合成も光触媒などさまざまな分野で合成が行われているが、ペロブスカイト型酸化物をアンモニア雰囲気中で $800^\circ\text{C}$ 以上の高温で加熱することにより合成されている。これは、ペロブスカイト型酸化物の酸素が非常に安定であり、ほかのアニオンで置換することが困難であることに由来している。

一方、北野准教授らは $CeO_2$ （酸化セリウム）と $Ba(NH_2)_2$ （バリウムアミド）を直接反応させることにより、ペロブスカイト型酸窒素水素化物（ $BaCeO_{3-x}N_yH_z$ ）の一段合成に成功した（図1）。これまでこの物質は合成例がなく、新物質であることも明らかとなった。

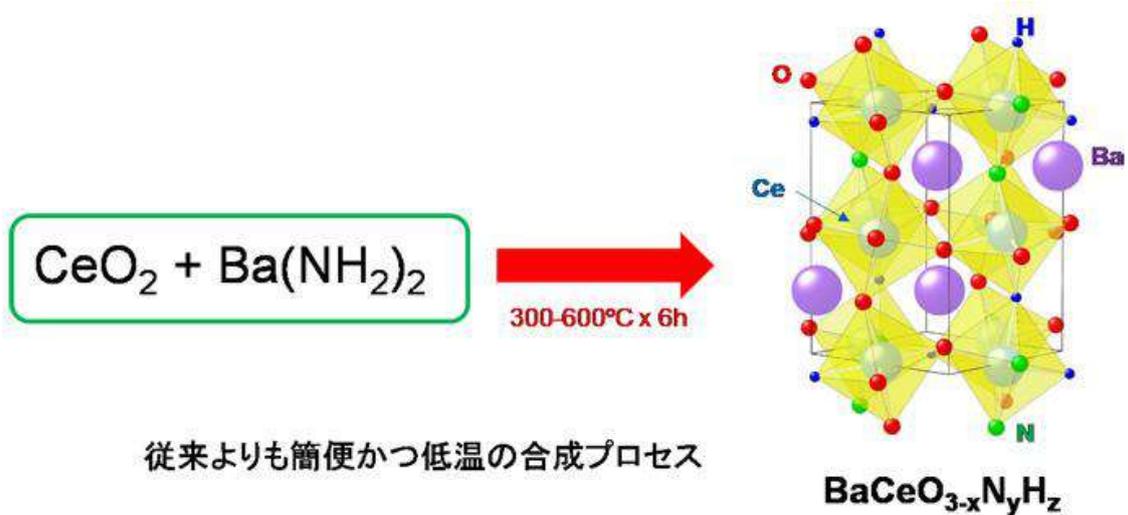


図1 新規ペロブスカイト型酸窒素水素化物の合成スキーム

原料である  $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$  は  $200^\circ\text{C}$  程度の低温から分解するため  $\text{CeO}_2$  とよく反応し、ペロブスカイト構造を形成すると同時に、酸素のサイトに  $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$  由来の窒素および水素が導入される。この手法を用いると、ペロブスカイト構造が  $300^\circ\text{C}$  という非常に低温から形成され  $550^\circ\text{C}$  でほぼ均一な材料が得られる。

これは一般的な  $\text{BaCeO}_3$  の合成温度（約  $1000^\circ\text{C}$ ）と比べてもかなり低温で合成できていることが分かる。一方、 $\text{BaCeO}_3$  をアンモニア雰囲気、 $900^\circ\text{C}$  で加熱しても酸素のサイトにほとんど窒素が導入されないことも分かった。これらのことから、北野准教授らが開発した合成方法が、ペロブスカイト型混合アニオン材料の合成に有用であることが分かる。

このペロブスカイト型酸窒素水素化物（ $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ ）はルテニウムなどの金属ナノ粒子を固定しなくても安定したアンモニア合成活性を示すことが分かった（図2）。一般的に  $\text{BaCeO}_3$  などの金属酸化物は全くアンモニア合成活性を示さないことから、アニオン（陰イオン）サイトに導入された窒素イオンや水素イオン（ヒドライドイオン）が触媒活性に寄与していることが分かる。

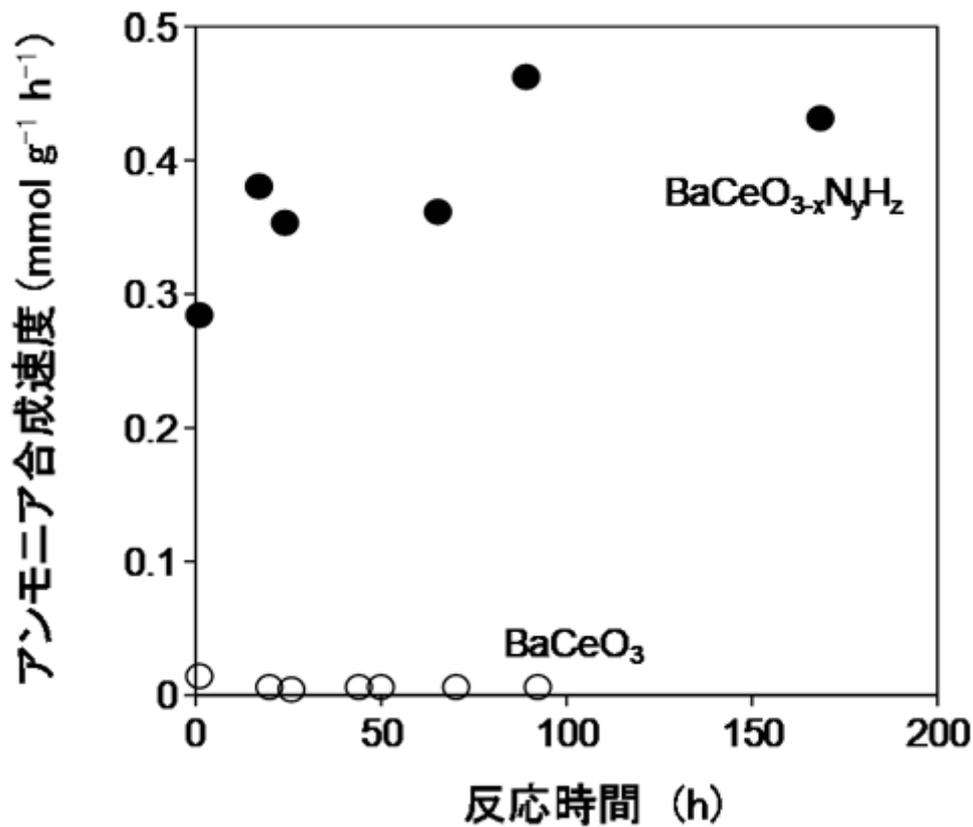


図2 BaCeO<sub>3-x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub>とBaCeO<sub>3</sub>のアンモニア合成活性 (反応温度：400°C、圧力：9気圧)

さらに、BaCeO<sub>3</sub>に鉄やコバルトを固定した触媒では、ほとんどアンモニア合成活性を示さないのに対し、BaCeO<sub>3-x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub>の表面に鉄やコバルトを固定すると、既存のルテニウム触媒よりも低温で優れたアンモニア合成活性を示すことも明らかとなった (図3)。窒素や水素の同位体ガスを用いた実験から、BaCeO<sub>3-x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub>中の窒素および水素イオンがアンモニア合成に直接関与するユニークなメカニズムで反応が進行することも明らかとなった。

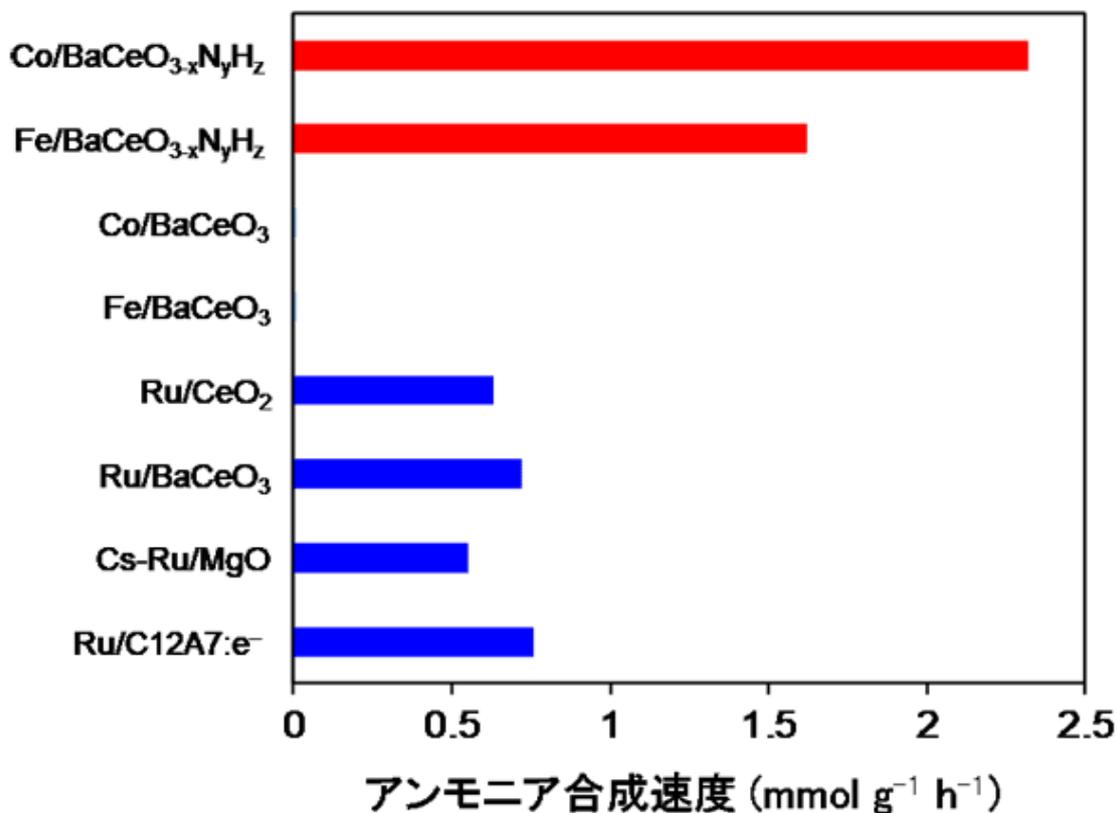


図3 CoやFeを固定したBaCeO<sub>3-x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub>のアンモニア合成活性とほかの触媒との比較（反応温度：300℃、圧力：9気圧）

開発した触媒は低温低圧条件下で優れたアンモニア合成活性を示し、貴金属フリーなアンモニア合成触媒として極めて有望な材料であることが示された。今後、触媒の調製条件などを最適化することでさらなる活性向上が見込まれ、アンモニア合成プロセスの省エネルギー化に大きく貢献することが期待される。

#### 論文情報

“Low-Temperature Synthesis of Perovskite Oxynitride-Hydrides as Ammonia Synthesis Catalysts”

DOI : 10.1021/jacs.9b10726

日文全文 <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20191122/index.html>