

平成26年2月18日

東京工業大学広報センター長
大谷 清

C12A7 電子化物担体触媒の高活性を解明 —エレクトライドの強力な電子供与性が威力—

【概 要】

東京工業大学フロンティア研究機構の細野秀雄教授らの研究グループは、セメントの成分である石灰とアルミナの化合物、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) のエレクトライド(電子化物)「C12A7:e⁻」(用語1) 表面にルテニウム(Ru)を担持した触媒が、アンモニア合成に対して高い触媒活性を示すメカニズムを解明した。反応を単純化したモデルにより第一原理計算で検討し、Ru を担持した C12A7:e⁻ の電子供与性が触媒活性に威力を発揮していることを明らかにした。

電子がアニオン(陰イオン)として働く化合物であるエレクトライドは、ユニークな物性を有することが明らかになりつつある。その典型例がアルカリ金属のように電子を与えやすく、それでいて化学的・熱的に安定な C12A7:e⁻ だ。細野教授らはこの物質の表面に Ru を担持すると、優れたアンモニア合成触媒になることを 2012 年に発表した。

今回のメカニズム解明は、より電子供与能の高い担体やより汎用な金属の組み合わせにより、さらに高性能で実用性に優れた触媒の実現につながる成果といえる。

● 背 景

アンモニアは窒素を含む化合物の中間体として年間 1.7 億トンも生産されている重要な化学物質で、植物生育の必須 3 元素の 1 つである窒素源でもある。また、最近では高密度の水素を含有し、かつ容易に液化できることから、エネルギー源としての水素キャリアとしても注目を集めている。

アンモニアの工業的合成法は 100 年前に確立されたハーバー・ボッシュ法が現在までずっと使われている。このプロセスは 100–200 気圧、400℃という条件を必要とするので、より穏やかな条件で働く触媒が求められている。金属ルテニウムを担持した触媒が、低圧化に有効であることは 1990 年代に当時東工大教授の尾崎 萃(あつむ)・秋鹿(あいか) 研一氏らによって報告されている。

同研究グループは、アルカリ金属並みに電子供与性が高く、しかも化学的・熱的に安定な無機エレクトライド C12A7:e⁻ に Ru の微粒子を担持したものが、これまでの Ru 系触媒よりも活性(TOF) が一桁高く(活性化エネルギー〈用語2〉は半分)、Ru 触媒に共通の弱点であった水素

被毒（用語3）を生じにくいということを報告した。また、この物質はアンモニアの分解触媒としても優れた特性を示すことも見出した。今回は、なぜ、この無機エレクトライド上に担持したRuが高い活性を示すのかを、なるべく単純化したモデルを用い、第一原理計算で定量的に説明した。

● 成果

C12A7:O²⁻は直径0.44 nmの正の電荷を帯びたケージから構成されている。通常は、その中に酸素イオンが入っていて、絶縁体になっている。その酸素イオンを電子に置き換えたものが電子化物 C12A7:e⁻であり、金属のように高い伝導性を示す。また、置き換えられた電子はケージによって緩く束縛されているために、外部に容易に引き出すことができる（仕事関数〈用語4〉の値は金属カリウムと同程度）。

C12A7:e⁻の最表面のトンネル走査顕微鏡観察の結果を参考に、DFT 計算（用語5）によって表面構造を作成し、その上にRu₂ダイマー（Ru微粒子のエッジが最も活性が高いことを単純化）を固定し、そこに窒素分子を吸着させた時の窒素—窒素結合開裂（結合を切ること）の反応経路に沿ってエネルギーを計算した。具体的にはRu₂ダイマー上に吸着させたN₂分子の配置がcisからtransになる経路のポテンシャルエネルギーを計算した。

その結果、ケージの中に酸素イオンの代りに電子が入った場合には、活性化エネルギーが1/2程度に減少することが分かった。このシミュレーション結果は、Ruを担持する物質の電子供与能が触媒活性に決定的な影響を与えることを明瞭に示唆するものである。

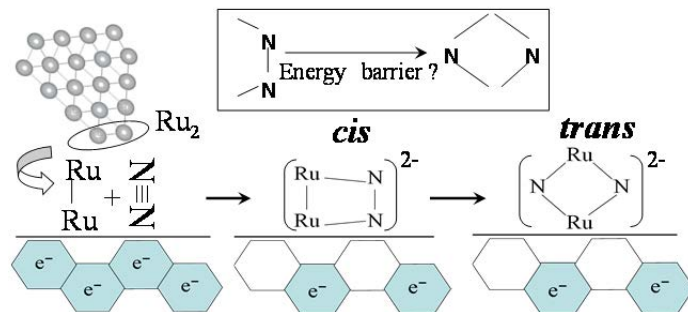


図1. 反応のモデル化

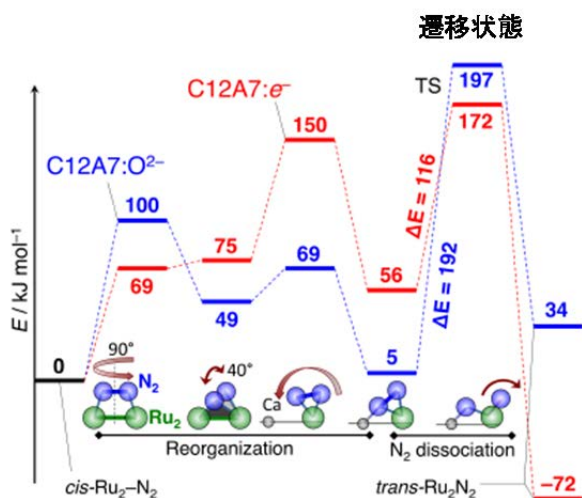


図2. Ru₂N₂のC12A7:O²⁻とC12A7:e⁻表面上でのcis-trans変換のポテンシャルエネルギー図

● 今後の展望

今回の単純化したモデルによって、アンモニア合成触媒での担体からの電子供与の重要性が定量的に明らかになった。より電子供与能の高い担体やより汎用な金属の組み合わせにより、さらに高性能で実用性に優れた触媒の実現に迫れるものと期待される。

なお、この成果は最先端研究支援プログラム (FIRST) および科学技術振興機構 (JST) ACCEL プロジェクトの支援を受け、東工大とロンドン大学 (University College London) の共同研究によるもの。

【用語説明】

1. C12A7 エレクトライド「C12A7:e⁻」: 電子が正に帯電した骨格とイオン結合した化合物であり、電子が陰イオンとして機能する。C12A7 は直径 0.5 ナノメートル程度のカゴ状の骨格が繋がった構造をしており、カゴの内部に電子を入れることで安定なエレクトライドとなることが 2003 年に細野グループによって発見された。この物質は金属のようによく電気を通し、低温では超伝導を示すこともわかっている。
2. 活性化エネルギー: 反応の出発物質の基底状態から遷移状態に励起するのに必要なエネルギーのことであり、このエネルギーが小さいほど、その反応は容易になる。反応中に触媒が存在することで、活性化エネルギーを下げる事が可能。
3. 水素被毒: ルテニウム表面の活性点に解離吸着した水素原子によって覆われる現象。
4. 仕事関数: 物質表面から 1 個の電子を無限遠まで取り出すのに必要な最小エネルギーのことであり、この値が小さいほど、電子が飛び出しやすく、電子を与えやすいことを意味する。アルカリ金属のように仕事関数の小さな物質は、化学的に不安定なことが一般的。C12A7 エレクトライドは仕事関数が金属カリウムと同程度と極めて小さいが、化学的にも熱的にも安定という特徴をもつ。
5. DFT 計算: 経験的パラメータを用いない電子状態計算の 1 つ。原子、分子、凝集系などの多体電子系の電子状態を調べるために用いられる。この方法では多体系の全ての物理量は空間的に変化する電子密度の汎関数 (すなわち関数の関数) として表されることが基本。

論文情報

Enhanced N₂ Dissociation on Ru-Loaded Inorganic Electride, Navaratnarajah Kuganathan, Hideo Hosono, Alexander L. Shluger, and Peter V. Sushko,
J. Am. Chem. Soc., (Communication) DOI: 10.1021/ja410925g

関連論文

- [1] Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store, M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S.-W. Kim, M. Hara, H. Hosono, *Nature Chemistry*, 4, 934–940 (2012) doi:10.1038/nchem.1476.
- [2] Ammonia decomposition by ruthenium nanoparticles loaded on inorganic electride C12A7:e⁻, F. Hayashi, Y. Toda, Y. Kanie, M. Kitano, Y. Inoue, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono *Chem. Sci.*, 4, 3124–3130 (2013) doi 10.1039/C3SC50794G

問い合わせ先

東京工業大学 フロンティア研究機構・元素戦略研究センター
教授 細野秀雄
Email: hosono@msl.titech.ac.jp