



Tokyo Tech

2020年12月22日

報道機関各位

東京工業大学

低温で高効率なアンモニア合成を実現 ヒドリドイオン伝導体を用い反応温度を 100°C 下げること成功

【要点】

- 負の電荷を持った水素イオンであるヒドリドイオンの伝導体である酸水素化物を用いルテニウム触媒の作動温度を低温化
- 触媒表面でのヒドリドイオンの移動度が触媒活性に大きく寄与
- 水素化物の担体の欠点であった窒化による活性低下を解決

【概要】

東京工業大学 物質理工学院 材料系の大屋彼野人元大学院生（当時修士課程 2 年）、元素戦略研究センターの北野政明准教授、飯村壮史助教、細野秀雄名誉教授らは、世界最高のヒドリドイオン（用語 1）の伝導度を示す希土類酸水素化物（用語 2）（ $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ 、 $\text{CeH}_{3-2x}\text{O}_x$ ）を触媒担体に用いると、ルテニウム触媒（用語 3）のアンモニア合成活性を約 100°C 低温化できることを見いだした。

高いアンモニア合成活性の要因は、ルテニウム-担体界面のヒドリドイオンの動きやすさによって決まっており、ヒドリドイオンが抜けた空孔に生じる電子によって担持されたルテニウムナノ粒子の電子状態が負の状態になることに由来する。また、単純な希土類水素化物（ LaH_3 、 CeH_3 ）でも同様の効果が期待できるが、これらはアンモニア合成中に表面が窒化してしまい、担体からの電子供与性が損なわれるため、活性・安定性ともに低下することを明らかにした。本研究は低温で安定に作動するアンモニア合成触媒の設計指針を与える成果であるといえる。

研究成果はドイツ科学誌「*Advanced Energy Materials*（アドバンスト・エナジー・マテリアルズ）」オンライン速報版に現地時間 12 月 20 日付で公開された。

●研究の背景と経緯

アンモニアは人類が最も多く生産する化成品の一つであり、人工的にはハーバー・ボッシュ法 (HB 法) により高温 (400~500°C)、高圧 (100~300 気圧) の条件で生産されている。この場合、天然ガスなどの化石資源の水蒸気改質等により合成された水素を用いており、大型のプラントで大量生産されている。

一方で近年、太陽光や風力などの再生可能エネルギー由来の水素を利用し、アンモニアを合成するグリーンアンモニアという考え方が注目を集めている。再生可能エネルギーは天候などの影響を受けるため変動性があり、得られる水素も小規模なものになるため、HB 法よりも小型のプラントが必要となる。この場合、工業鉄触媒よりもずっと低温低圧の温和な条件で効率よく作動する触媒が求められ、様々な研究が行われている。

本研究グループは以前から、材料中に高密度に電子やヒドリドイオンを有する **C12A7** エレクトライド (用語 4) や **Ca₂NH** (用語 5) などとルテニウムナノ粒子を組み合わせると優れたアンモニア合成活性を示す触媒となることを見いだしてきた。一方で、2019 年には中温域 (200~400°C) で世界最高のヒドリドイオン伝導度を示す物質 **LaH_{3-2x}O_x** (用語 6) を発見しており [参考文献 1]、触媒材料への応用も期待されていた。

●研究の内容

本研究では、希土類酸水素化物である **LaH_{3-2x}O_x** にルテニウムナノ粒子を担持した **Ru/LaH_{3-2x}O_x** (用語 7) が、260°C以下の低温領域でも効率よくアンモニア合成触媒として働くことがわかった (図 1)。これは、高いアンモニア合成活性を示すことで知られる希土類酸化物にルテニウムを担持した触媒でもほとんど触媒活性を示さない温度であることがわかる。また、**LaH_{3-2x}O_x** と同様に骨格にヒドリドイオンを有する希土類水素化物 **LaH₃** にルテニウムナノ粒子を担持した触媒もほぼ同じ温度領域で触媒活性を示すが、**Ru/LaH_{3-2x}O_x** よりは性能が劣ることがわかった。

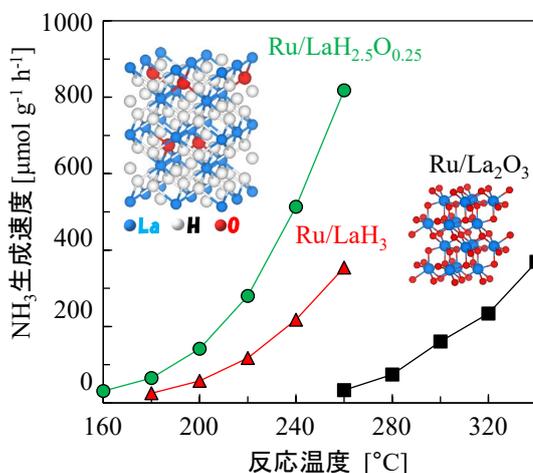


図 1 LaH_{2.5}O_{0.25}、LaH₃、La₂O₃ にルテニウムを固定した触媒によるアンモニア合成活性の比較

これらの触媒について、様々な構造解析や第一原理計算などにより、 $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ のバルク全体のヒドリドイオン伝導性が直接触媒活性に影響を及ぼしているのではなく、ルテニウムと $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ 担体の界面付近のヒドリドイオンの移動度が触媒活性を支配する要因であることを明らかにした。すなわち、ヒドリドイオンが抜けた空きサイト（空孔）に捕捉された電子が、ルテニウムへと移動し、ルテニウムの電子状態が負に帯電した状態になることで、ルテニウム上での窒素解離反応（用語 8）を大幅に促進していることが明らかとなった。

また、 LaH_3 も同様にヒドリド欠陥由来の電子により高い促進効果が期待できるが、 LaH_3 の場合アンモニア合成反応中にヒドリドイオンと窒素イオンとの置換反応が速やかに進行し、触媒表面に窒化物（ LaN ）（用語 9）が形成されることで、電子供与性が損なわれ、触媒活性が低下していくことが示された（図 2）。これらの結果から、 $\text{Ru}/\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ 触媒では、格子酸素（用語 10）の存在によって窒化を抑制しつつ、ヒドリドイオンの欠損に生じる電子の供与によってルテニウム触媒を活性化できていると考えられる。

La^{3+} の代わりに Ce^{3+} を有する希土類酸水素化物 $\text{CeH}_{3-2x}\text{O}_x$ （用語 11）も同様にルテニウム触媒の担体として用いると、 $\text{Ru}/\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ の場合と同様にルテニウム-担体界面でのヒドリドイオンの移動度が高く、高い電子供与性が示された。また、窒化に対する耐性もあるため、安定なアンモニア合成触媒として機能する。このことからこれらの特性は、希土類酸水素化物共通の特徴であることが示唆された。

希土類酸水素化物担持ルテニウム触媒は、既存の酸化物にルテニウムを担持した触媒よりも低温で遙かに高い触媒活性を示し、我々がこれまで報告した C12A7 エレクトライドや Ca_2NH などにルテニウムを担持した触媒と比較しても、5 倍以上高いアンモニア合成活性を示した（図 3）。

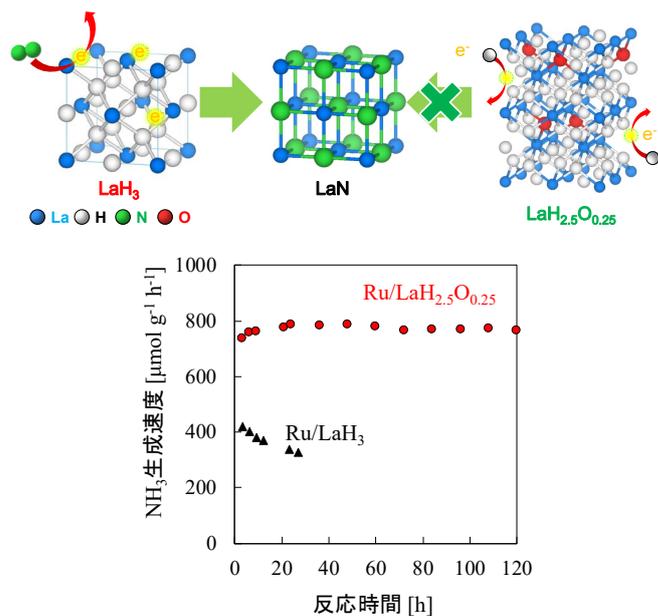


図 2 $\text{Ru}/\text{LaH}_{2.5}\text{O}_{0.25}$ および Ru/LaH_3 触媒によるアンモニア合成活性の経時変化とアンモニア合成反応中の $\text{LaH}_{2.5}\text{O}_{0.25}$ および LaH_3 の構造変化の模式図

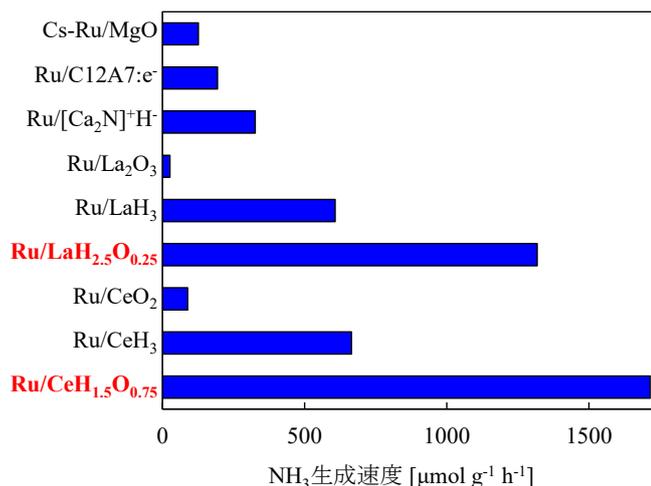


図 3. 各種触媒によるアンモニア合成活性の比較（反応温度：260°C、圧力：1 気圧）

●今後の展開

今回の研究は触媒表面、特に担持金属－担体界面のヒドリドイオンの移動度がアンモニア合成活性に大きく寄与することを明らかにするものであり、低温で高効率に作動するアンモニア合成触媒の開発に重要な指針を与えるものである。この知見を基に、先に報告^[参考文献 2]したルテニウムを使わない低温で高活性な触媒開発への展開も期待できる。今後、ヒドリドイオンを含む新たな触媒材料開発を進展させ、より優れた触媒の開発や水素に関わる他の触媒反応への展開を目指している。

【用語説明】

- (1) **ヒドリドイオン**：負の電荷を持った水素イオン（H⁻イオン）であり、ほかに水素は電荷を持たない原子状水素（H⁰）や正の電荷を持った水素イオン（プロトン、H⁺イオン）の形態を持つ。
- (2) **酸水素化物**：金属酸化物の酸素サイト（O²⁻イオン）の一部が水素（H⁻イオン）で置換された物質。
- (3) **ルテニウム触媒**：遷移金属のルテニウムを活性種とする触媒であり、数 nm のナノ粒子のルテニウムを酸化物などに固定した状態で触媒として用いられる。低温・低圧条件でのアンモニア合成に対して最もよく研究されている触媒。
- (4) **C12A7 エレクトライド**：エレクトライドとは、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、12CaO·7Al₂O₃ の略称であり、直径 0.5 nm 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ている。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。

- (5) **Ca₂NH** : 2次元エレクトライドである Ca₂N を水素雰囲気中で加熱することにより容易に得られる水素化物である。層状構造を有する Ca₂N では、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、層間に 2次元に広がった空間内に 電子を内包することができるため、2次元エレクトライドといわれる。Ca₂NH は、層間の電子が H⁻イオンに置き換わった物質である。
- (6) **LaH_{3-2x}O_x** : 希土類元素である La を含む酸水素化物。基本的な結晶構造は LaH₃ と同じであるが、格子の H⁻イオンを部分的に O²⁻イオンで置換した物質。
- (7) **Ru/LaH_{3-2x}O_x** : LaH_{3-2x}O_x の表面に数 nm 程度のルテニウム (Ru) ナノ粒子を固定した触媒
- (8) **窒素解離反応** : 窒素分子 (N₂) の強固な 3 重結合を切断する反応であり、アンモニア合成における最も重要な素反応。
- (9) **窒化物 (LaN)** : 窒素を含む化合物を窒化物と呼び、LaN は希土類元素である La を含む化合物である。La³⁺と N³⁻から形成されている。
- (10) **格子酸素** : 結晶骨格 (格子) に含まれる酸素 (O²⁻イオン) のこと。この場合、LaH_{3-2x}O_x の結晶骨格に含まれる O²⁻イオンを示す。
- (11) **希土類酸水素化物 CeH_{3-2x}O_x** : 希土類元素である Ce を含む酸水素化物。基本的な結晶構造は CeH₃ と同じであるが、格子の H⁻イオンを部分的に O²⁻イオンで置換した物質。

【付記】

今回の研究成果は、新学術領域「ハイドロジェノミクス」(No. JP19H05051、JP19H05050)、JST 戦略的創造研究推進事業 さきがけ (No. JPMJPR18T6)、文部科学省元素戦略プロジェクト<拠点形成型> (No. JPMXP0112101001)、科学研究費補助金 (No. 17H06153、JP19H02512)、徳山財団の支援によって実施された。

【論文情報】

掲載誌 : *Advanced Energy Materials*

論文タイトル : Ruthenium Catalysts Promoted by Lanthanide Oxyhydrides with High Hydride-Ion Mobility for Low-Temperature Ammonia Synthesis

(高いヒドリドイオン移動度を有するランタノイド酸水素化物により促進されたルテニウム触媒による低温アンモニア合成)

著者 : Kayato Ooya, Jiang Li, Keiga Fukui, Soshi Iimura, Takuya Nakao, Kiya Ogasawara, Masato Sasase, Masaaki Kitano, Hitoshi Abe, Yasuhiro Niwa, and Hideo Hosono

DOI : 10.1002/aenm.202003723

【参考文献】

- (1) K. Fukui, S. Iimura, T. Tada, S. Fujitsu, M. Sasase, H. Tamatsukuri, T. Honda, K. Ikeda, T. Otomo, H. Hosono, *Nat. Commun.* **2019**, *10*. 2578.
- (2) T. N. Ye, S. W. Park, Y. Lu, J. Li, M. Sasase, M. Kitano, H. Hosono, *Nature* **2020**, *583*. 391.

【問い合わせ先】

東京工業大学 栄誉教授／同 元素戦略研究センター 特命教授

細野 秀雄 (ホソノ ヒデオ)

TEL: 045-924-5009 FAX: 045-924-5009

Email: hosono@mces.titech.ac.jp

東京工業大学 元素戦略研究センター 准教授

北野 政明 (キタノ マサアキ)

TEL: 045-924-5191 FAX: 045-924-5191

Email: kitano.m.aa@m.titech.ac.jp

【取材申込み先】

東京工業大学 総務部 広報課

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661

Email: media@jim.titech.ac.jp