



Tokyo Tech



令和元年 11 月 22 日

報道機関各位

東京工業大学  
科学技術振興機構

## 貴金属使わずアンモニア合成触媒となる新物質発見

### 【要点】

- $\text{BaCeO}_3$  の酸素の一部を窒素と水素に置き換えた新物質を低温で合成
- ルテニウムなどの貴金属を使わずに高いアンモニア合成の触媒活性を発見
- 窒素イオンと水素イオンが活性点として働く新しい反応メカニズムを提唱

### 【概要】

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名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出すことに成功した。ペロブスカイト型（用語 1）酸化物( $\text{BaCeO}_3$ )の酸素の一部を窒素や水素（ヒドリドイオン=用語 2）に置き換えた新物質「 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 」の合成により実現した。

$\text{BaCeO}_3$  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、 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$  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  $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$  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。

近年、温和な条件下で高いアンモニア合成活性を示す触媒としてルテニウム触媒の開発が盛んだが、希少で高価な金属のルテニウムを用いない新触媒技術として重要な成果であり、アンモニア合成プロセスの大幅な省エネルギー化に繋がるものである。また詳細な反応メカニズム解析の結果から  $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$  上の窒素および水素（ヒドリドイオン）の働きにより、不活性な窒素分子を活性化し、低温で優れたアンモニア合成活性を実現していることも明らかにした。

アンモニアは窒素肥料原料として重要な物質で、最近では水素エネルギーキャリア（用語 3）としても期待が高まっており、注目される研究成果といえる。

研究成果は米国科学誌「*Journal of the American Chemical Society*」オンライン速報版に 11 月 22 日付で公開される。

## ●研究の背景と経緯

人工的にアンモニアを合成する技術「ハーバー・ボッシュ法（HB法）」は約100年前にハーバーとボッシュによって見いだされ、工業化された現在でも人類の生活を支えるのに必要不可欠となっている。またアンモニア分子は分解することで多量の水素発生源となり、かつ室温・10気圧で液体になることから、燃料電池などのエネルギー源である水素を運搬する物質としても期待されている。

一方、HB法は高温（400～500℃）、高圧（100～300気圧）の条件が必要であるため、温和な条件下でのアンモニア合成技術が求められている。温和な条件下で働く触媒としてこれまで、ルテニウム触媒の開発が盛んに行われてきた。しかしルテニウムは高価な貴金属であり、豊富に存在する安価な金属を利用し、温和な条件下で作動する触媒の開発が望まれていた。

## ●研究の内容

北野准教授らの研究グループはペロブスカイト型の**混合アニオン材料**（用語4）に着目し、新たな合成方法を見いだした。近年、ペロブスカイト型酸水素化物など酸素サイトの一部をヒドリドイオン（H<sup>-</sup>イオン）に置き換えたような混合アニオン化合物がいくつか報告されており、その一部はアンモニア合成触媒として機能することが報告されている。

通常、ペロブスカイト型酸化物の合成には900℃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<sub>2</sub>（水素化カルシウム）などと550℃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様々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℃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、他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<sub>2</sub>（酸化セリウム）とBa(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>（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<sub>3-x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub>）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。

原料であるBa(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>は200℃程度の低温から分解するためCeO<sub>2</sub>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Ba(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>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℃という非常に低温から形成され550℃でほぼ均一な材料が得られる。

これは一般的なBaCeO<sub>3</sub>の合成温度（約1000℃）と比べてもかなり低温で合

成できていることがわかる。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わかった。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わかる。

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わかった (図 2)。一般的に  $\text{BaCeO}_3$  などの金属酸化物はまった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 (ヒドリドイオン) が触媒活性に寄与していることがわかる。

さらに、 $\text{BaCeO}_3$ 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、 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 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、 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 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。

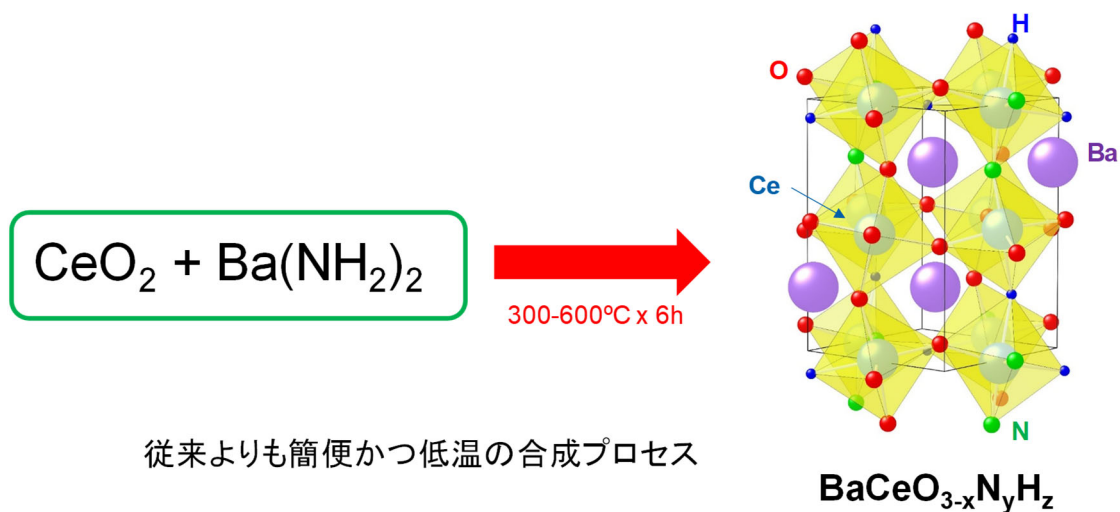


図 1 新規ペロブスカイト型酸窒素水素化物の合成スキーム

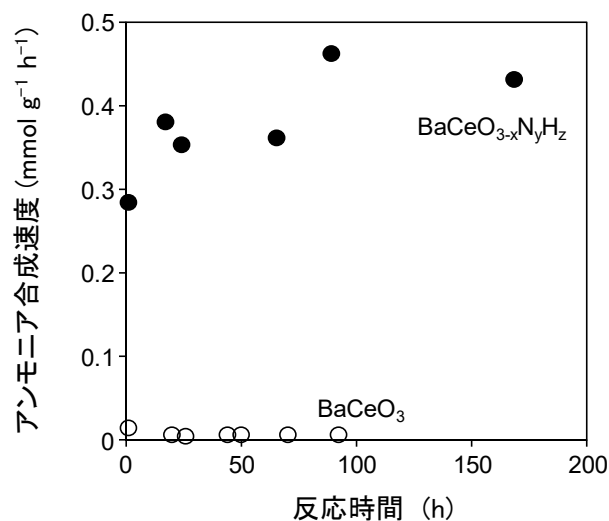


図 2 BaCeO<sub>3-x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub> と BaCeO<sub>3</sub> のアンモニア合成活性 (反応温度: 400°C、圧力: 9 気圧)

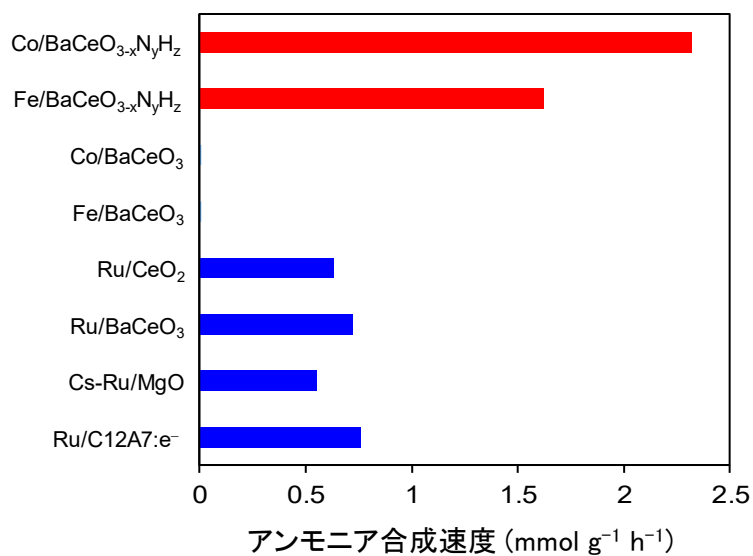


図 3 Co や Fe を固定した BaCeO<sub>3-x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub> のアンモニア合成活性と他の触媒との比較 (反応温度: 300°C、圧力: 9 気圧)

●今後の展開

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きわ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。

## 【用語説明】

- (1) **ペロブスカイト型**: 化学組成が  $ABX_3$  の無機化合物に見られる結晶構造の一つであり、A や B は金属カチオンで X は酸素などのアニオンからなる。A が単位格子の中心に、B が各格子点に、X が各稜の中心に位置した構造である。
- (2) **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 ( $H^0$ ) 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。
- (3) **エネルギーキャリア**: エネルギーを貯蔵・輸送するための担体となる物質。例えば、アンモニアは、窒素分子 1 つに水素分子が 3 つ付いており、多くの水素を貯蔵できる。さらに、水素と比べて、簡単に液化できるため、水素の貯蔵・輸送を行うために便利な物質として注目されている。
- (4) **混合アニオン材料**: 例えば、金属酸化物の酸素サイトの一部が窒素や水素などの異種元素で置換され、複数のアニオンが存在する物質。

今回の研究成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られた。

JST 戦略的創造研究推進事業 さきがけ

研究領域: 「電子やイオン等の能動的制御と反応」

(研究総括: 関根 泰 早稲田大学 理工学術院 教授)

研究課題名: 「ヒドリドイオンの光励起により駆動するアンモニア合成触媒の開発」

研究者: 東京工業大学 元素戦略研究センター 准教授 北野 政明

研究実施場所: 東京工業大学

研究期間: 平成 30 年 10 月～令和 4 年 3 月

## 【論文情報】

掲載誌: *Journal of the American Chemical Society*

論文タイトル: “Low-Temperature Synthesis of Perovskite Oxynitride-Hydrides as Ammonia Synthesis Catalysts”

(アンモニア合成触媒のためのペロブスカイト型酸窒素水素化物の低温合成)

著者: Masaaki Kitano, Jun Kujirai, Kiya Ogasawara, Satoru Matsuishi, Tomofumi Tada, Hitoshi Abe, Yasuhiro Niwa, Hideo Hosono

DOI: 10.1021/jacs.9b10726

**【問い合わせ先】**

北野 政明(キタノ マサアキ)  
東京工業大学 元素戦略研究センター 准教授  
TEL: 045-924-5191 FAX: 045-924-5191  
Email: kitano.m.aa@m.titech.ac.jp

細野 秀雄(ホソノ ヒデオ)  
東京工業大学 元素戦略研究センター 荣誉教授  
TEL: 045-924-5009 FAX: 045-924-5339  
Email: hosono@mces.titech.ac.jp

< J S Tの事業に関すること >

中村 幹 (ナカムラ ツヨシ)  
科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ  
TEL: 03-3512-3525 FAX: 03-3222-2066  
Email: presto@jst.go.jp

**【取材申し込み先】**

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門  
Email: media@jim.titech.ac.jp  
TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661

科学技術振興機構 広報課  
Email: jstkoho@jst.go.jp  
TEL: 03-5214-8404 FAX: 03-5214-8432