

カルシウム窒化物を担体として利用した低温高活性アンモニア合成触媒

Calcium Nitride Based Support for Low Temperature Ammonia Synthesis

北野政明・東京工業大学元素戦略研究センター

アンモニアは、ハーバー・ボッシュ法により生産されており、食糧生産に欠かせない窒素肥料の原料として、また様々な窒素含有化合物の原料として用いられている。また近年、貯蔵・運搬が容易な水素キャリアとしても注目されている。近年我々は、Ru ナノ粒子を担持した $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライド ($\text{Ru}/\text{C12A7:e}^-$) を触媒として用いると、極めて高い効率でアンモニアを合成できることを見いだした¹⁾。しかし、 $\text{Ru}/\text{C12A7:e}^-$ 触媒は、活性点が少なく 300°C 以下の低温領域の触媒活性が十分でない欠点があった。

最近、 Ca_2N を Ru 触媒の担体として用いると、 $\text{Ru}/\text{C12A7:e}^-$ 触媒よりもさらに低温で高いアンモニア合成活性を示すことを見いだした²⁾。このとき、 Ca_2N はアンモニア合成反応中に、 Ca_2NH という H^- イオンを含む化合物へと変化する。同じ元素を含む CaNH (H は H^+ として存在) に Ru を担持した触媒ではほとんど活性を示さないことから、 H^- イオンが高い触媒活性に寄与していると考えられる。DFT 計算により水素欠陥を持つ Ca_2NH の仕事関数は、約 2.3 eV であることが明らかとなった。従って、 Ca_2NH からの電子供与により N_2 解離反応のエネルギー障壁は大幅に低減されることが示された(図 1)。また、最近我々はカルシウムアミド($\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$)に Ru ナノ粒子を固定化した触媒が、 300°C 程度の低温領域で、従来の触媒の 10 倍以上の高い触媒活性を示すことを発見した³⁾。さらに、Ba を 3% 添加した $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ にルテニウムを固定した触媒 ($\text{Ru}/\text{Ba-Ca}(\text{NH}_2)_2$) では、700 時間(約 1 カ月)以上に亘り反応を行っても触媒活性はほとんど低下せず極めて安定に働く触媒であることも明らかにした。XAFS 測定により、Ru ナノ粒子が担体である $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ の窒素と結合を形成することにより強く固定化され安定に作動することが示唆された。

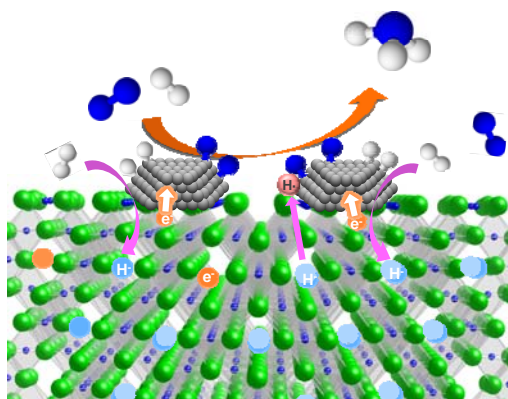


図 1 $\text{Ru}/\text{Ca}_2\text{NH}$ 上でのアンモニア合成の反応機構

- 1) M. Kitano, et al., *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 934–940., *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6731.
- 2) M. Kitano, et al., *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4036–4043.
- 3) M. Kitano, et al., *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7577–7584.