

研究報告書

「酸水素化物による新しいアンモニア合成触媒」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 26 年 10 月～平成 30 年 3 月

研究者: 小林 洋治

1. 研究のねらい

水素キャリアとして注目されているアンモニアガスの合成・分解は触媒によって行われているが、その技術はここ 100 年間さほど大きな変化はなかった。申請者は 2012 年に、ヒドリド(H)を含んだ酸化物、「Ti 系酸水素化物」という新物質群を報告した。酸化物格子中の H は脱離が容易であり、それにより Ti サイトが不飽和配位中心となり、N₂、H₂、様々なガス分子と反応する。また、H は通常では極めて塩基性が強い化学種である。本研究では、これらの特徴を持つ酸水素化物が、NH₃ 合成反応にどのように機能し、どの程度まで活性・組成範囲を拡張できるか、探求することが目的である。詳細に分けると、本研究には以下の研究課題に分けられる:

1. 高活性メカニズムの解明

酸水素化物の塩基性(電子供与性)・アニオン拡散能を仮説とし、メカニズムを解明する実験を行う。

2. メカニズム解明で得られた知見をもとにしたさらなる活性向上・新触媒開発

酸水素化物と担持金属の電子的な「相性」、アニオン拡散の最適化を考慮し、さらに多くの高活性な触媒系を見つける。

3. 挑戦的な展開

ガス分子と直接やりとりをする酸水素化物の性質を活かし、Ru, Fe, Co などの金属粒子無担持触媒を実現する。

2. 研究成果

(1) 概要

酸水素化物を担体、及び触媒自身としてアンモニア合成に用いることが可能なことを詳細に証明できた。酸水素化物の組成に関しては、Ti 系のもののみが担体・単体触媒として活性を有することがわかり、Ti 系の特殊性が明らかになった。Ru, Fe, Co を担持した場合には Ru が一番高活性であったが、Fe, Co では担体に H を固溶させることにより活性が相対的に数十から数百倍向上し、Fe, Co も有効に利用できることがわかった。

Ru, Fe, Co の担持系において、反応次数・活性化エネルギーを、酸化物を担体とする系と比較すると、Ru 触媒では水素被毒がなくなり、Fe, Co 系では活性エネルギー、及び N₂ に対する反応次数がおよそ半減することがわかった。また、ABO₃ ペロブスカイト構造の A サイトカチオンの選択も活性に影響を及ぼすことがわかった。Ba が Sr, Ca に対して優位であったため、A サイト原子の塩基性も影響していると思われる。

酸水素化物の水素交換を定量評価する手法を開発できたが、(酸)水素化物触媒の活性の詳細なメカニズムまで研究期間内に明らかにすることはできなかった。しかし、研究期間の

終盤では、無担持の $\text{BaTiO}_{2.5}\text{H}_{0.5}$ 、及び TiH_2 が単独でも長期間安定な NH_3 合成触媒として働くことを発見した。Ti が活性点となる固体触媒は今まで例がなかったが、これがヒドリド種の存在により可能であることがわかった。本触媒の考えられるメカニズムとして、 N_2 分子乖離段階前での水素化、あるいは格子中の水素による反応(H ベースの Mars van Krevelen 機構)、など従来の固体触媒には見られなかった可能性が示唆されており、学術的なインパクトは高い。

(2) 詳細

目的 1: 高活性メカニズムの解明

○ 活性化エネルギー、反応次数

本プロジェクト開始時に、 $\text{Ru}/\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ 触媒が、H の存在により活性が 7~8 倍向上することはわかっていました。他触媒と多角的に比較し、反応機構・H の役割を明らかにするため、まずは触媒を評価するパラメータである活性化エネルギー、及び反応次数を求めた(図 1 参照・図には後述の結果も合わせて掲載)。

その結果、 $\text{Ru}/\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ 触媒に関しては、H の有無により H_2 に対する反応次数が大きく変化し、水素被毒に強い触媒であることが判明した。この理由は依然として明らかになっていないが、担体内・表面の水素拡散が加速された可能性がある。また、後述のように、Fe を担持した場合は、 N_2 に対する次数、及び活性化エネルギーが大きく減少することがわかった。通常の触媒では担体からの電子供与・相関して塩基性が強く関連しており、この後の塩基性の評価・アニオン拡散パスの検証実験につながるデータとなった。

○ 塩基性の評価

塩基性・電子供与性に関する酸水素化物担体($\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$)の評価を様々な実験的方法で試行したが、様々な事情により明確に求められなかった。 CO_2 -TPD、 N_2 吸着 IR、CO 吸着 IR、

$^{15}\text{N}_2/^{14}\text{N}_2$ 同位体平衡化反応、1-ブテン異性化反応を行なった。一連の吸着プローブ分子の IR 測定に関しては試料の強い吸収のため測定が困難であり、他の手法では 400°C 以上では格子ヒドリドが脱離してしまう困難が生じた。

これに対して、より単純化された系 TiH_2 に関しては、理論計算による予備的結果として、ヒドリドによる電子供与性はあまりないことがわかった。

○ アニオン拡散パスの検証

アニオン拡散パスの検証として、初年度にアンモニア合成条件中の同位体置換を行

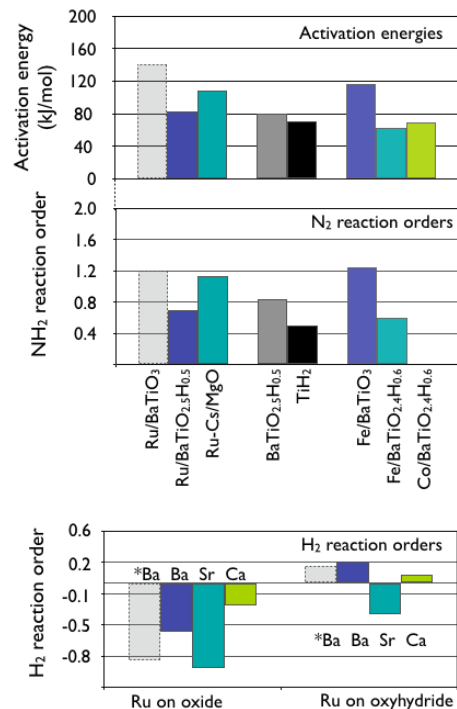


図 1. 各種酸水素化物の NH_3 合成における活性化エネルギー・反応次数 (400°C ・ 5 MPa)

う速度論的実験(SSITKA)を行なった。50 気圧下、 $^{15}\text{N}_2/^{14}\text{N}_2$ 気流を切り替え、 $^{15}\text{NH}_3 \rightarrow ^{14}\text{NH}_3$ への生成物の置換を時間ごとに追いつ、Ru/BaTiO₃, Ru/BaTiO_{3-x}H_x 触媒に対してその挙動を正確に数値解析した。その結果、担体内の拡散寄与と思われる効果が確認されたが、両触媒に少なからず確認されたため、明確な違いとは断定できなかった。

先述の実験は N 種の拡散を探る実験であり、H/D で同様の実験・解析を行うと強い同位体効果を考慮する必要がある。よって、H 種に関しては、違う実験を設定し、酸水素化物内の H/D 交換に関する活性化エネルギーを直接評価する手法を開発した。バルク格子の H/D 交換は拡散律速であるため、この活性化エネルギーは格子中のヒドリド拡散の活性化エネルギーである。アンモニア合成触媒の活性因子に直接的につながる結果は得られなかったが、DFT 計算との比較の結果、ホッピング経路の予測が可能となり、今後も様々な酸水素化物へ応用可能な手法として Chemistry of Materials 誌に出版された[5. 論文 1.参照]。

目的 2: メカニズム解明で得られた知見をもとにしたさらなる活性向上・新触媒開発

○ Ti 系担体(A サイト置換体)

本研究の開始時には BaTiO_{3-x}H_x の高活性が明らかになっていた。通常の酸化物 BaTiO₃ も担体としては比較的活性は高いが、それは Ba による塩基性のためと思われる。もし酸水素化物 ATiO_{3-x}H_x 担体において活性が横並びであれば、H が担体の塩基性を担う仮説が成り立つので、A サイトを Ca, Sr, Ba に置換した酸水素化物を担体として活性比較した。その結果、ヒドリド体は軒並み活性が向上したものの、依然として Ba の酸水素化物体の活性が高かった。言い方を変えると、Ru 担持の場合、H だけではなく、A サイト(おそらくその塩基性)も重要であることがわかった。

○ 担持金属

本研究では担持金属を Ru だけではなく、Fe, Co にも置換した。活性としては Ru が最高であったが、Fe, Co は酸化物担体では活性が低いものの、H を固溶させることにより相対的には活性が 70~400 倍向上し、Fe などの安価な金属でも Ru に匹敵する活性レベルが示せた。反応回数も、Fe ではヒドリド効果は N₂ の反応回数・活性化エネルギーを大きく変えた。さきがけ研究開始以前に出願した Ru 担持系に関する国内特許に、Fe, Co 担持系に関する成果を実施例として追加して PCT 出願を行なった[5. 特許 1.参照]。

○ 非 Ti 系担体

ATiO_{3-x}H_x 酸水素化物以外にも、試した酸水素化物担体を列挙すると Ru/SrCrO₂H, Co/LaSrCoO₃H_{0.7}, Ru/BaVO₂H, Ru/TiH₂ があるが、どの活性も Ru/BaTiO_{3-x}H_x を上回ることはなかった。現在のところ、酸水素化物触媒担体の活性を引き出す要因の一つに Ti があると考えられる。

○ その他活性向上に関して

Ru の担持方法・ヒドリド量を最適化して、活性の向上に努めた。Ru 担持料の制御により、最高活性が 28 mmol·g⁻¹·h⁻¹ から 40mmol·g⁻¹·h⁻¹ に向上した。

目的 3: 挑戦的な展開

○ 考察・理論の体系化

研究計画では、酸水素化物触媒で共通するヒドリド由来の活性発現メカニズムを明らかにし、これを他の組成探索・活性向上に結びつける予定であった。反応次数、活性化エネルギーなどの触媒パラメータは得られたものの、もっと深く切り込んだ「なぜ酸水素化物触媒は活性が高いのか」に答えられる全体理論を構成するには至らなかった。しかし、Ti が重要であること、Ru 担持では水素の拡散(巨大スピルオーバー効果)により水素被毒がなくなること、Fe 担持の場合は活性化エネルギー(および N_2 に対する反応次数)が大きく減少し、活性が数十倍上がることがわかった。

○ 担持金属フリー触媒

本研究の終盤で、Ru, Fe, Co などを担持せずとも、 $BaTiO_{2.5}H_{0.5}$, TiH_2 のみでもアンモニア合成反応が持続的に進行することがわかった。通常、scaling rule によりアンモニア合成反応に有効な金属元素は限られており、Ti は Ti-N 結合が強すぎるため不活性であるとされてきた。活性が担持触媒と比べてまだ低いが、新触媒群の足がかりができた[5. 論文 2. 参照]。また、上記の内容について国内特許を出願した。

3. 今後の展開

今後は Ru, Fe, Co 無担持 Ti-H 系触媒のメカニズムを明らかにし、活性を実用レベルまであげることに専念する。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

研究目的に対しては、達成できた項目・できなかった項目が混在した。酸水素化物触媒担体の探索に関しては、Ru, Fe, Co 担持系、A-サイト置換体、Cr 酸水素化物、Co 酸水素化物、V 酸水素化物、と探索し、Ti 系に関しては活性・反応次数活性化エネルギー、とほとんどのパラメータを網羅した。定性的には Ti が重要な要素であることや、Ti-H 系は Ru, Fe, Co なしでも活性をもつという学術的に大きな成果は得られた。これに対して、探索した範囲内ではさらに高い活性は観測されず、詳細なメカニズムを探る実験(塩基性・電子供与性評価、同位体実験など)では明確な答えは研究期間内には出なかった。

ただし、詳細なメカニズムは完全に解明されずとも、触媒系の探索・反応状のキャラクターゼーション(次数など)、実用化へのプッシュは同時並行で十分可能であり、本研究の開始点となった $BaTiO_{2.5}H_{0.5}$ の担体効果、自身の触媒効果に関しては今後の発展のための起点を定義できた。Ru/Fe 担持系ではもう一段活性が上がれば実用化レベルになるという、企業所属の領域アドバイザーからのコメントをいただいている。学術的にはヒドリド含有物質が、従来は考慮しなかった元素組成まで触媒になることを証明しており、今後の波及効果はこの両方面でそれなりに期待できる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

新規なアンモニア合成触媒の開発を試み、酸水素化物が触媒担体、及び触媒自身としてアンモニア合成に利用可能なことを新たに見出した。活性種を Ru とするものについては、酸水素化物として Ti 含有系のみが担体として有効であることがわかった。活性、反応次数、活性化エネルギーなどの速度論的パラメータを網羅的に明らかにし、反応機構を考察した。酸水素化物を担体とする触媒ではヒドリド種の増加によって H₂ 分圧に対する反応次数が大きく変化する。この結果、一般の Ru 触媒で問題となる水素被毒が著しく軽減される特徴的な挙動を見出し、本触媒が従来と異なる条件下でのアンモニア合成に有効となる可能性を示している。また、担体として用いる ABO₃ペロブスカイト構造の A サイト原子が電子供与性、同位体交換活性などへ与える影響を明らかにし、担体の塩基性が活性に強く影響することを指摘した。無担持の BaTiO_{2.5}H_{0.5}、及び TiH₂ が単独でも長期間安定な NH₃ 合成触媒として働くことを発見した。これらの Ti 系酸水素化物、あるいは水素化物は従来から知られている Ru、Fe などの活性種を含まない新規な触媒群であり、新たな触媒の領域を開拓するものである。本研究で発見された触媒は、実用化を将来見通せるレベルの活性であり、今後アンモニアのエネルギーキャリアとしての新用途が開拓されれば十分に触媒の候補材料となりうる。Ti 含有系固体触媒はヒドリド種の存在により活性が付与されることがわかっており、本触媒の動作メカニズムとして、N₂ 分子乖離段階前での水素化や格子中の水素による反応などの可能性が示唆されており、機構面での学術的なインパクトも高いといえる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Tang, Y. Kobayashi, K. Shitara, A. Konishi, A. Kuwabara, T. Nakashima, C. Tassel, T. Yamamoto, H. Kageyama, "On hydride diffusion in transition metal perovskite oxyhydrides investigated via deuterium exchange", *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, 8187-8194.
2. Y. Kobayashi, Y. Tang, T. Kageyama, H. Yamashita, N. Masuda, S. Hosokawa, H. Kageyama, "Titanium-based hydrides as heterogeneous catalysts for ammonia synthesis", *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 18240-18246.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 3 件

1.

発 明 者: 陰山 洋、小林 洋治、増田 直也、細野 秀雄
発明の名称: アンモニアの合成触媒及びアンモニア合成方法
出 願 人: 東京工業大学、京都大学
出 願 日: 2015/1/9
出 願 番 号: PCT/JP2015/50545

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 招待講演

Yoji Kobayashi, Chemical applications of hydride lability in titanium oxyhydride, E-MRS, Lyon, 2015/5/15



2. 招待講演

Yoji Kobayashi, Ammonia synthesis from the oxyhydride $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$, IRCELYON, Paris, 2015/5/18

3. 招待講演

Yoji Kobayashi, Ammonia synthesis with new oxyhydride catalysts, IRCELYON, Lyon, 2015/5/19

4. 招待講演

Yoji Kobayashi, Hydride as a labile ligand in solid state chemistry and catalysis, MRSEC Seminar, Pennsylvania, 2016/6/15