電子化物を利用したアンモニア合成用触媒材料の開発

Development of Electride-Based Catalyst for Ammonia Synthesis

北野 政明*・原 亨和**・細野 秀雄*,**,***
Masaaki KITANO, Michkazu HARA and Hideo HOSONO

Key Words: $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, Electride, Catalyst, Ammonia Synthesis

1. 緒言

アンモニアは、人類が最も多く生産する化学薬品の一つであり、その生産量は全世界で年間 1.7 億トンを超える勢いで増え続けている。世界では、尿素 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)、硫酸 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、硝安 (NH_4NO_3) などの窒素肥料としてアンモニアは消費されており、70 億を超える人口を支えている。20 世紀初頭にハーバー・ボッシュ等によってその合成方法が確立され工業化された¹⁾。さらに、アンモニア分子は 10 気圧、室温で液化が可能であり、その体積密度は液体水素の 1.5 倍であることから貯蔵・運搬が容易な水素キャリアとしても近年注目されている。アンモニア合成に対して活性を示す触媒は、ハーバー・ボッシュ法で用いられる二重促進鉄触媒の他に、ルテニウム、コバルト、オスミウム、レニウム、ニッケルなどが知られている²⁻⁵⁾。これらの中でルテニウム触媒が、低温、低圧でのアンモニア合成に対して最も優れた触媒性能を示すことが、尾崎萃、秋鹿研一らによって見いだされた⁴⁾。ルテニウム触媒は、単独で用いても効率よくアンモニアを合成することができず、アルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物（促進剤）を添加することによって劇的に触媒性能が向上する。促進剤は、ルテニウムを介して吸着窒素分子の反結合性軌道に電子を与えることで、アンモニア合成の律速段階である窒素解離を促進する働きがある⁶⁾。このルテニウム触媒によるアンモニア合成は、イギリスの Kellogg 社によって工業化され、Kellogg Advanced Ammonia Process (KAAP 法) として知られている。

このように、アンモニア合成反応では、ルテニウムのような活性金属種に対して電子を与える物質の存在が必要不可欠である。したがって、アルカリ金属酸化物ではなく、低い仕事関数を有するアルカリ金属を用いる方が、より電

子注入作用が期待できるが、アンモニア合成の反応条件下では、アルカリ金属は安定に存在することができない⁷⁾。そこで我々は、安定な無機酸化物でありながら金属カリウムに匹敵する低い仕事関数を有する C12A7 エレクトライドに着目した。ルテニウムナノ粒子を担持した C12A7 エレクトライド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⁸⁾。

2. $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) 電子化物の特性

C12A7 は、カルシウムやアルミニウムといった典型金属の酸化物であり、アルミナセメントの構成成分として知られている。Fig. 1 にその結晶構造を示す。単位格子は 2 分子で構成され ($2 \times \text{C12A7} = \text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66}$)、正に帯電した 12 個のケージ（直径約 0.5 nm）が壁面を共有しながら 3 次元的

Fig.1 Crystal structure of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ consists of a positively charged lattice framework, $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ and two extra-framework anions, O^{2-} . The expanded images show the cage incorporating a free O^{2-} ion and an electron.

* 東京工業大学・元素戦略研究センター（〒 226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田 4259）

Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology (4259 Nagatsuda, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa, 226-8503 Japan)

** 東京工業大学 応用セラミックス研究所（〒 226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田 4259）

Materials & Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology (4259 Nagatsuda, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa, 226-8503 Japan)

*** 東京工業大学 フロンティア研究機構（〒 226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田 4259）

Frontier Research Center, Tokyo Institute of Technology (4259 Nagatsuda, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa, 226-8503 Japan)

に隣接し、他のケージとつながる開口径は約 0.1 nm である。またその結晶骨格は、 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ で表される⁹⁾。一方、残りの 2 つの酸素イオン (O^{2-}) は、ケージの壁の一部を構成している 6 つの Ca^{2+} イオンによって配位されているが、その距離は同様な配位構造をとっている CaO 結晶 (NaCl 型) のそれよりも約 50 % 長くなっており、緩く束縛されている。この性質にちなんでこの酸素イオンは“フリー酸素イオン”と称せられている。C12A7 全体では、自由酸素イオンの負電荷と結晶骨格の正電荷が電氣的に補償されている。電子状態という観点から見ると、これらはいわゆるワイドバンドギャップの物質であり、一般的には透明で非磁性の絶縁体である。この物質を還元雰囲気下高温で加熱すると、 O^{2-} イオンをほぼ完全に電子 (e^-) で置換することが可能であり、 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$ (C12A7: e^-) と表すことができる¹⁰⁾。この時の電子濃度は $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である。C12A7: e^- は、電子がケージ内の特定結晶サイトを占有し、結晶骨格とイオン結合した化合物である。こうした電子が陰イオンとして機能する化合物は“電子化物” (エレクトライド) と名付けられている。

エレクトライド (Electride) とは日本語にすると、「電子化物」であり、通常のイオン結晶でアニオンが占める位置を電子が占めることによって構成されたイオン性の結晶のことを指す。このような材料は 1983 年に J. L. Dye らによって初めて合成された。Na 等のアルカリ金属を液体アンモニアに溶解させると、カチオン (Na^+) と電子に解離し、それぞれがアンモニア分子に配位された状態で存在する。このように生じた溶媒和電子は配位したアンモニア分子のお陰でカチオンと再結合することなく安定に存在する。Dye らはこの溶液にクラウンエーテルを溶かしてから、溶媒を揮発させることで、カチオンをクラウンエーテルで包み込んで、電子との再結合を防いだまま結晶化させることに成功した。これが最初のエレクトライド $\text{Cs}^+(\text{18C6})_2\text{e}^-$ である (18C6 はクラウンエーテル $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$ を表す)^{11,12)}。しかし、これらの有機エレクトライドは、最も安定なものでも -40°C 以上にすると分解してしまう極めて不安定な物質であった。一方、C12A7: e^- は、陽イオンとして振る舞う結晶骨格が、 Ca^{2+} 及び Al^{3+} と O^{2-} 間の共有ないしイオン結合で構成されているため、化学・熱的に安定な物質である。また、電子を添加しない C12A7 は絶縁体であるが、C12A7: e^- は、金属的な電気伝導 ($\sim 1500 \text{ Scm}^{-1}$) を示す。金属的電子伝導性は、3 次元的に隣接したケージが電子伝導帯 (ケージ伝導帯: CCB) を形成し、添加された電子が、CCB 中を伝播することによって起因することが理論解析により示されている¹³⁾。また、光電子分光測定により、金属カリウムに匹敵する低い仕事関数 (2.4 eV) を有することも明らかとなっている¹⁴⁾。このように C12A7: e^- は電子を外部に与えやすい性質を有している。一般的に電子を与えやすい (仕事関数の小さな) 物質は、アルカリ金属のように化学的にも熱的にも不安定で

あるが、この物質は安定であり大気中で容易に取り扱うことができる。なお、化学反応が生じる最表面までバルクと同様に電子が入ったカゴが残る処理方法も既に STM を駆使した研究で確立されている¹⁵⁾。

3. $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) エレクトライド担持 Ru 触媒によるアンモニア合成

C12A7: e^- の合成方法は、様々な合成方法が確立されているが、本研究で用いた合成方法は以下の通りである。 CaO と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を 11 : 7 の比率で混合し、 1300°C で加熱することで白色の複合酸化物 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) と $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) の混合物) が得られる。得られた粉末に金属 Ca を混ぜ、真空中 1100°C で加熱することで黒色の粉体 C12A7: e^- が合成できる (Fig. 2)⁸⁾。

Ru 粒子は、物理混合した $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ と C12A7: e^- を真空中で加熱することで蒸着担持した。アンモニア合成反応は、固定床流通式反応装置を用いて窒素と水素の混合ガス ($\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$, 60 mL min) を触媒層に流通させ、反応温度 $320 \sim 400^\circ\text{C}$ 、圧力 0.1 ~ 1.0 MPa の条件下で行った。

Table 1 に C12A7: e^- および、様々な担体上に Ru を担持した触媒によるアンモニア合成反応の結果を示す。Ru/C12A7: e^- は表面積が非常に小さい ($1 \sim 2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ため、Ru の分散性が悪いことがわかる。にもかかわらず、Ru/ Al_2O_3 や Ru/CaO と比較して 10 倍以上高い触媒活性を示し、Ru 担持活性炭に Ba 塩を添加した触媒 (Ba-Ru/AC) や Ru 担持 MgO に Cs 塩を添加した触媒 (Cs-Ru/MgO) に匹敵する活性を示した。Ru 触媒の中で最も高い触媒活性を示す Ba-Ru/AC

Fig.2 XRD patterns of Ca-Al mixed oxide prepared at 1300°C and C12A7: e^- . Standard diffraction patterns of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) and $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) are provided for reference.

Table 1 Catalytic performance of Ru catalysts on various supports for ammonia synthesis.

Catalyst	Surface area (m ² g ⁻¹)	Ru loading (wt%)	Dispersion (%)	Particle size (nm)	NH ₃ synthesis rate (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)	TOF (s ⁻¹)	Ea (kJ mol ⁻¹)
Ru/γ-Al ₂ O ₃	170	6.0	12.5	10.6	51	0.0002	-
Ru/CaO	3	1.5	4.9	27.2	158	0.006	120.1
Ba-Ru/AC	310	1.0	25.2	5.3	148	0.003	88.8
	310	9.1	14.3	9.3	2228	0.003	72.5
Cs-Ru/MgO	12	1.0	50.3	2.7	2264	0.013	85.8
	12	6.0	18.6	7.2	3353	0.008	73.0
Ru/C12A7:O ²⁻	1~2	1.2	3.4	39.2	546	0.038	104.6
Ru/C12A7:e ⁻	1~2	0.1	15.6	8.5	715	0.161	53.6
	1~2	0.3	4.1	32.9	1027	0.274	40.0
	1~2	1.2	3.2	41.3	2757	0.197	49.1
	1~2	4.0	2.0	68.5	2122	0.076	56.0

^aNH₃ synthesis conditions: catalyst (0.2 g), synthesis gas (H₂/N₂ = 3, flow rate: 60 mL min⁻¹), reaction temperature (400 °C), pressure (0.1 MPa).

や Cs-Ru/MgO では、Ba や Cs の酸化物から Ru への電子注入により反応が促進されることが知られている^{16,17)}。一方、Ru/C12A7: e⁻ は、ケージ内に電子が入っていない触媒 (Ru/C12A7: O²⁻) の 5 倍を越える触媒活性を示すことから、ケージ内の電子によってアンモニア合成反応が大幅に促進されていることがわかる。また **Table 1** の各担体における Ru サイトの TOF では Ru/C12A7: e⁻ が圧倒的に高い値を示しており、C12A7: e⁻ 上の Ru の反応効率は他を凌駕することが明らかになった。さらに、C12A7: e⁻ 上の Ru 担持量を変化させると、担持量が 4 ~ 0.3 wt% へと減少するにつれて TOF 値が大きく向上した。このことから C12A7: e⁻ との界面付近の Ru ほど電子注入の効果を強く受け、高い触媒活性を示すことが示唆された。320 ~ 400 °C の温度領域で各触媒の活性化エネルギーを求めると、ほとんどの触媒が 73 ~ 120 kJmol⁻¹ 程度であるのに対し、Ru/C12A7: e⁻ は、それらのおよそ半分の値を示すことがわかる。これは、アルカリ金属酸化物のような材料よりも C12A7: e⁻ の方が Ru 触媒への電子注入効果が高いため、アンモニア合成の律速段階である N₂ の解離を大きく促進しているためであると考えられる。

この触媒の特筆すべき特長の一つとしては加圧条件下での効率的なアンモニア生成が挙げられる。平衡論的には原料ガスの圧力が増加するほどアンモニア生成速度は増加するが、多くのルテニウム触媒では **Fig. 3** に示すように圧力の上昇が反応速度の増加に繋がらない。これは、ルテニウム表面が解離吸着した水素原子によって覆われる現象（水素による被毒効果）によって、窒素の解離が阻害されるためである¹⁸⁾。一方、Ru/C12A7: e⁻ では、圧力に依存して触媒活性が大きく向上しており (**Fig. 3**)、C12A7: e⁻ に固定化

Fig. 3 TOFs for high-pressure ammonia synthesis over 1 wt% Ru/C12A7: e⁻ and 6 wt% Cs-Ru/MgO. Reaction conditions: catalyst, 0.2 g; synthesis gas, H₂/N₂ = 3 with a flow rate of 60 mL min⁻¹; temperature, 360 °C.

された Ru 触媒は水素被毒を受けにくいことがわかる。

アンモニアは液化して回収する方が工業的に有利であるため、ある程度加圧した条件（10 気圧程度）で効率よく働く触媒は実用的観点からも大きな意義をもつ。**Fig. 4** に Ru/C12A7: e⁻ を加圧条件下で長時間反応を行った結果を示す。時間に対して直線的にアンモニアが生成し、75 時間経過しても触媒活性はほとんど変化せず、Ru/C12A7: e⁻ は安定してアンモニアを合成できる触媒であることが示された。また、C12A7: e⁻ のケージ内の 1 つの電子が窒素 1 分子に対

Fig. 4 Time course of ammonia formation over 1 wt% Ru/C12A7: e^- . Reaction conditions: catalyst, 0.2 g; synthesis gas, $H_2/N_2 = 3$ with a flow rate of 60 mL min^{-1} ; temperature, 360°C ; pressure, 1.0 MPa.

Fig. 5 Difference FT-IR spectra of N_2 molecules before and after N_2 adsorption on Ru/ Al_2O_3 ($^{14}N_2$, black), Ru/C12A7: O^{2-} ($^{14}N_2$, green), Ru/C12A7: e^- ($^{14}N_2$, red) and Ru/C12A7: e^- ($^{15}N_2$, blue) at -170°C under 5 kPa of N_2 .

して注入されると仮定すると、Ru/C12A7: e^- (0.2 g) の全ての電子が消費されたとしても生成されるアンモニアは $452 \mu\text{mol}$ 程度である。Fig. 4 の結果から実際に生成したアンモニアは 35 mmol であることから、ケージ内の電子は反応中に繰り返し使われていることがわかった。XRD や TEM 観察の結果から、反応前後の C12A7: e^- の結晶構造や、Ru 粒子サイズに変化がないことも確認している。

C12A7: e^- から Ru への電子注入による N_2 解離の促進を調べるため、Ru 上に分子上で吸着した N_2 の FT-IR スペク

トルを測定した。通常気相の N_2 分子の伸縮振動 (2331 cm^{-1}) は IR では観察されないが、秋鹿らが報告しているように Ru 触媒上に end-on 型に吸着した窒素種は 2331 cm^{-1} よりも低波数側に観察され、Ru からの電子注入を強く受けている試料ほど低波数側へシフトすることが報告されている¹⁹⁾。Fig. 5 に様々な Ru 触媒上に液体窒素温度で N_2 を吸着させた時の FT-IR スペクトルを示す。Ru/ Al_2O_3 では 2245 cm^{-1} に吸着窒素に由来するピークが観察された。この値は、文献値ともよく一致する。一方、Ru/C12A7: O^{2-} に吸着した N_2 は 2194 cm^{-1} に観察された。このことから C12A7: O^{2-} は、 Al_2O_3 よりも塩基性が強い担体であることがわかった。Ru/C12A7: e^- は、黒色の粉体であり、IR 光を透過しないため電子濃度を 1/4 程度 ($5.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) に薄めた試料で測定を行った。Ru/C12A7: e^- に吸着した N_2 はさらに低波数側 ($2230\text{--}2030 \text{ cm}^{-1}$) に観察されることから、C12A7: e^- からの電子注入によって Ru 上に吸着した N_2 の結合が弱められることが明らかとなった。またこのピークは、 2234 、 2176 、 2124 cm^{-1} の 3 つに波形分離され、それぞれ酸化した Ru 上の N_2 、Ru-C12A7: e^- 界面から離れた Ru 上の N_2 、Ru-C12A7: e^- 界面付近の Ru 上の N_2 に由来すると考えられる。触媒活性の担持量依存性の結果と合わせて考えると、界面付近に吸着した N_2 ほど C12A7: e^- からの電子注入の影響を強く受け $N \equiv N$ 結合がより弱まることが考えられるためである。また、Ru-Cs-MgO 上に吸着した窒素種の IR スペクトルの研究では、Cs の担持量の増加とともに低波数側のピーク強度が強くなることが知られており、電子供与剤近傍の Ru 上に吸着した窒素分子がより低波数側に観測されることが報告されている¹⁹⁾。次に、Ru/C12A7: e^- 上に同位体窒素 ($^{15}N_2$) を吸着させると、3 つのピークはそれぞれ 70 cm^{-1} 程度低波数側に現れた。同位体効果によるピークシフトはそれぞれ下記のように計算される。

$$2234 \text{ cm}^{-1} \times (28/30)^{1/2} = 2158 \text{ cm}^{-1}$$

$$2176 \text{ cm}^{-1} \times (28/30)^{1/2} = 2102 \text{ cm}^{-1}$$

$$2124 \text{ cm}^{-1} \times (28/30)^{1/2} = 2052 \text{ cm}^{-1}$$

上記の計算値と、Fig. 5 に示す観測値がほぼ一致することからこれらのピークはいずれも Ru/C12A7: e^- 上に吸着した N_2 に由来するものであることがわかる。

このように FT-IR の結果から、C12A7: e^- から Ru への電子注入によって、 N_2 の解離が促進されることが明らかとなったが、文献等では、Cs-Ru/MgO 上に吸着した窒素種は最大で 1910 cm^{-1} まで N_2 のピークがシフトすることが報告されている¹⁹⁾。吸着窒素に由来するピークは、触媒の前処理条件や測定条件によって同じ触媒でも多少ピークトップが変化することが報告されており²⁰⁾、文献値との厳密な比較は難しいが、FT-IR の結果から Cs-Ru/MgO と Ru/C12A7: e^- との触媒活性の違いを十分に説明することができない。

Table 2 Catalytic performance of Ru catalysts on various supports for isotopic exchange reaction of N₂.

Catalyst	Catalytic activity (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	TOF (s ⁻¹)	Activation energy (kJ mol ⁻¹)
Ru/C12A7:e ⁻	2.73	0.195	58.6
Ru-Cs/MgO	1.33	0.003	138.8

^aReaction conditions: catalyst (0.5 g), reaction temperature (360 °C), pressure (20 kPa).

そこで、アンモニア合成反応と同じ反応温度での N₂ と触媒との相互作用を N₂ の同位体交換反応を行うことにより調べた。これは古くから尾崎らによって精力的に研究された方法であり、(1) 式のように質量数の異なる N₂ の混合ガス雰囲気中で触媒を加熱し、生成する質量数 29 の N₂ を調べることで窒素の解離速度を調べる方法である²¹⁾。

Table 2 に様々な触媒を用いて N₂ の同位体交換反応を行った結果を示す。Cs-Ru/MgO (Ru: 6 wt%) と比較して、単位重量当たりの触媒活性が Ru/C12A7: e⁻ (Ru: 2 wt%) の方が高く、TOF に関しては 60 倍以上高い値を示すことが明らかとなった。さらに、N₂ 同位体交換反応の活性化エネルギーに関して Ru/C12A7: e⁻ は、Cs-Ru/MgO の半分の値であることから、アンモニア合成反応の律速段階である窒素の解離を促進することで高いアンモニア合成活性を示すことが明らかとなった。

Ru/C12A7: e⁻ 上でのアンモニア合成の反応機構を調べるため、反応速度の窒素及び水素の分圧依存性を測定し、速度論的解析を行った (**Fig. 6**, **Table 3**)。既報のどの触媒においても窒素に対する次数はほぼ +1 次であるが、Ru/C12A7: e⁻ は窒素に対する次数がおおよそ +0.5 次であり、窒素の解離が起こりやすくなっていることが速度論的にも示された。さらに、多くの Ru 触媒は Ru 上に解離吸着した水素種が表面を覆い、窒素の吸着を阻害するため (水素被毒)、水素に対する次数が負の値を示している。既報の論文では、La、Sm、Ce 等の酸化物を添加すると水素被毒されにくくなることが報告されている^{18,22)}。しかし、表にも示すとおり、水素次数が 0 に近づく程度である。一方、Ru/C12A7: e⁻ は水素の次数が +1 次であり、水素被毒に抗してアンモニアを生成できることが見出された。C12A7: e⁻ は、水素雰囲気中で加熱するとケージ内の電子の一部が水素と置き換わり、H⁻ としてケージ内にトラップされることが分かっている²³⁾。従って、Ru 上に解離吸着した水素種は速やかに H⁻ としてケ-

Fig. 6 Dependence of NH₃ synthesis rate on the partial pressures of N₂ and H₂ on Ru/C12A7: e⁻ at 360 °C under atmospheric pressure and a total flow rate of 60 mL min⁻¹.

Table 3 Orders of reaction for ammonia synthesis over various Ru catalysts^a.

Catalyst	$\alpha(\text{N}_2)$	$\beta(\text{H}_2)$	$\gamma(\text{NH}_3)$	Reference
Ru/C12A7:e ⁻	0.46	0.97	-1.0	this work
Ru/C12A7:O ²⁻	1.00	0	-0.25	this work
Ru/MgO	0.82	-0.38	-0.68	this work
Ru-Cs/MgO	1.0	-0.45	-0.37	this work
Ru/MgO	0.8	-0.5	-0.6	Angew. chem. Int. Ed. 40 , 1061, (2001)
Ru-Cs/MgO	1.0	-1.2	-0.1	J. Catal. 214 , 327, (2003)
Ru-La/MgO	0.85	-0.15	-0.17	J. Catal. 225 , 359, (2004)
Ru/CeO ₂	0.80	-0.06	-0.48	Chem. Lett. 3 , (1996)
Ru powder	0.96	-0.72	-0.15	Appl. Catal. 28 , 57, (1986)
Co ₃ Mo ₃ N	0.99	0.8	-1.34	Appl. Catal. 218 , 121, (2001)
Fe(KM1)	0.9	2.2	-1.5	J. Catal. 214 , 327, (2003)

^a Where the rate expression is $r = k P_{\text{N}_2}^\alpha P_{\text{H}_2}^\beta P_{\text{NH}_3}^\gamma$

ジ内にトラップされるため水素被毒を受けないと考えられる。このような特徴を有することから、加圧条件下での反応において触媒活性が向上したと考えられる (**Fig. 3**)。また、アンモニア合成反応後の Ru/C12A7: e⁻ 触媒を窒素のみの雰囲気中で加熱するとアンモニアが生成するため、ケージ内の H⁻ は Ru 上で解離した窒素種と反応することも明らかとなった。以上の結果から考えられる反応機構を **Fig. 7** に示す。C12A7: e⁻ ケージ内の電子は Ru 触媒へ注入され、Ru 上に吸着した窒素分子の反結合性軌道への電子供与が促進さ

Fig. 7 Possible pathway for the ammonia synthesis reaction over Ru/C12A7: e^- .

れる。その結果として、窒素の解離が促進される。また、Ru 表面で解離吸着した水素種は、担体の C12A7: e^- へスピルオーバーし、電子と反応することで H^- としてトラップされる。Ru と C12A7: e^- との界面付近では窒素の解離が特に速いため H^- と解離窒素分子が速やかに反応してアンモニアを生成する。この間、電子は元に戻るため触媒的に反応が進行すると考えられる。

4. おわりに

アンモニア合成は、ハーバー・ボッシュらによって見いだされた優れた触媒技術が存在するため、これまでにない全く新しい概念の触媒技術が生み出されない限り、新しい技術と置き換わることはないであろう。しかし、エネルギーキャリアとして水素が注目されている現在、新たなアンモニア合成触媒を生み出すことは、学術的にも工業的にも重要な意義を持つ。C12A7 エレクトライドを使ったアンモニア合成触媒では、高表面積化、Ru に替わる安価な金属の検討、新たなアンモニア製造プロセスの構築など実際に使う上ではまだまだ課題が残されているが、この分野の発展に大きく寄与するものと期待している。現在、C12A7 エレクトライドが持つユニークな性質を活かしアンモニア合成以外の反応の探索も行っている。最近では、アンモニア分解反応に対しても優れた触媒性能を示すことを見いだした²⁴⁾。また、2 次元構造を有するエレクトライドとして Ca_2N が発見されている²⁵⁾。このように、電子化物は触媒としての可能性を秘めており、新たな触媒系の構築につながると考えている。

謝 辞

本研究は、JSPS FIRST プログラムによって実施されたものである。また、研究の一部は MEXT 元素戦略プログラム（拠点形成型）の支援を受けた。

引用文献

- 1) A. Mittasch: *Adv. Catal.*, **2**, 81 (1950).
- 2) T. Hikita, Y. Kadowaki, K. Aika: *J. Phys. Chem.*, **95**, 9396 (1991).
- 3) N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai: *Nature*, **294**, 643 (1981).
- 4) K. Aika, H. Hori, A. Ozaki: *J. Catal.*, **27**, 424 (1972).
- 5) C. J. H. Jacobsen, S. Dahl, B. S. Clausen, S. Bahn, A. Logadottir, J. K. Nørskov: *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8404 (2001).
- 6) T. W. Hansen, J. B. Wagner, P. L. Hansen, S. Dahl, H. Topsøe, C. J. H. Jacobsen: *Science*, **294**, 1508 (2001).
- 7) F. W. Bergstrom, W. C. Fernelius: *Chem. Rev.*, **12**, 43 (1933).
- 8) M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S.-W. Kim, M. Hara, H. Hosono: *Nat. Chem.*, **4**, 934 (2012).
- 9) S. W. Kim, H. Hosono: *Philos. Mag.*, **92**, 2596 (2012).
- 10) S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono: *Science*, **301**, 626 (2003).
- 11) A. Ellaboudy, J. L. Dye, P. B. Smith: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6490 (1983).
- 12) J. L. Dye: *Science*, **301**, 607 (2003).
- 13) P. V. Sushko, A. L. Shluger, M. Hirano, H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 942 (2007).
- 14) Y. Toda, H. Yanagi, E. Ikenaga, J. J. Kim, M. Kubota, S. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, K. Kobayashi, H. Hosono: *Adv. Mater.*, **19**, 3564 (2007).
- 15) Y. Toda, Y. Kubota, M. Hirano, H. Hirayama, H. Hosono: *ACS Nano*, **5**, 1907 (2011).
- 16) F. Rosowski, A. Hornung, O. Hinrichsen, D. Herein, M. Muhler, G. Ertl: *Appl. Catal. A*, **151**, 443 (2001).
- 17) C. Liang, Z. Wei, Q. Xin, C. Li: *Appl. Catal. A*, **208**, 193 (2001).
- 18) S. E. Siporin, R. J. Davis: *J. Catal.*, **225**, 359 (2004).
- 19) J. Kubota, K. Aika: *J. Phys. Chem.*, **98**, 11293 (1994).
- 20) Z. You, K. Inazu, K. Aika, T. Baba: *J. Catal.*, **251**, 321 (2007).
- 21) Y. Morikawa, A. Ozaki: *J. Catal.*, **12**, 145 (1968).
- 22) Y. Niwa, K. Aika: *J. Catal.*, **162**, 138 (1996).
- 23) K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono: *Nature*, **419**, 462 (2002).
- 24) F. Hayashi, Y. Toda, Y. Kanie, M. Kitano, Y. Inoue, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono: *Chem. Sci.*, **4**, 3124 (2013).
- 25) K. Lee, S. W. Kim, Y. Toda, S. Matsuishi, H. Hosono: *Nature*, **494**, 336 (2013).