

BaO 添加 CaH₂ 担持 Ru による効率的アンモニア合成

東工大 服部真史、新井智尋、多田朋史、北野政明、原亨和、細野秀雄

1. 研究背景

アンモニアは合成肥料や化学製品の原料として用いられ、年間で 1.8 億トン以上の量が消費される重要な化合物である。しかし、現行主流の工業的なアンモニア生産は、鉄系触媒を用いた 400 °C 以上の高温、数十 MPa の高圧を必要とするハーバー・ボッシュ法によって行なわれており、より温和な条件下で機能する触媒の開発が求められている。このような背景から、我々は Ru 粒子を担持した CaH₂ (Ru/CaH₂) に着目し、この触媒が高いアンモニア合成活性をもつことを見出している。可逆的な水素吸蔵、放出能をもつ CaH₂ では、水素放出時に電子が残り (H⁻ ↔ H + e⁻)、CaH₂ の仕事関数が低下する。これは Ru への強い電子供与を実現し、Ru 表面での窒素解離を促進する¹⁾。更に、CaH₂ の可逆的な水素吸蔵能は従来 Ru 触媒の課題であった水素被毒を抑制する。本発表では、BaO を添加した Ru/CaH₂ (Ru/BaO-CaH₂) によるアンモニア合成について述べる²⁾。添加された BaO は CaH₂ と反応することで、従来にない特性を持つ電子供与体となることが示唆された。

2. 成果の概要

BaO と CaH₂ の混合物上に Ru を担持した触媒 (Ru/BaO-CaH₂) は、340 °C のアンモニア合成で平衡に迫る高い活性を示した。Ru/BaO-CaH₂ では、BaO と CaH₂ の熱反応によって BaH₂ と BaO の混合物 (BaO-BaH₂) が形成され、大部分の Ru は BaO-BaH₂ に担持されることがキャラクターゼーションから明らかとなった (図 1a, b)。BaH₂ は水素脱離時に CaH₂ を上回る高い電子供与能を示すが、水素脱離温度は高温である。このため Ru 担持 BaH₂ 触媒は 300 °C 付近でのアンモニア合成には適さない。しかし、本研究で初めて発見された BaO-BaH₂ では低い温度でも水素が脱離し、強い電子供与能を発揮する (図 1c)。これが Ru/BaO-CaH₂ の高いアンモニア生成能に繋がると考えられる。

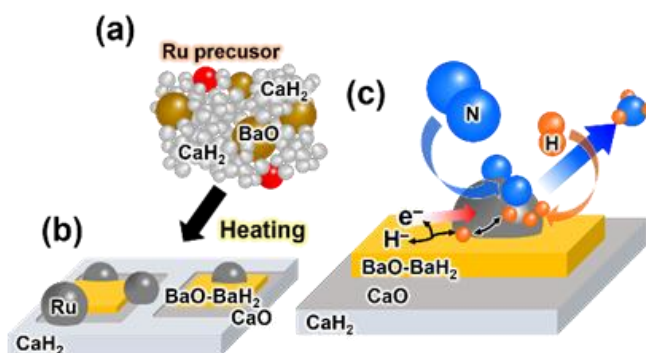


図 1. 予想される Ru/BaO-CaH₂ 上でのアンモニア合成反応メカニズム.

文献

- 1) M. Kitano, Y. Inoue, H. Ishikawa, K. Yamagata, T. Nakao, T. Tada, S. Matsuishi, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono *Chem. Sci.* **7**, 4036 (2016)
- 2) M. Hattori, T. Mori, T. Arai, Y. Inoue, M. Sasase, T. Tada, M. Kitano, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono *ACS Catal.* **8**, 10977 (2018)