

カルシウムアミド上にフラットな形状で自己組織化した Ru ナノ粒子によるアンモニア合成

井上泰徳¹, 北野政明², 岸田和久², 阿部仁^{3,4,5}, 丹羽尉博³, 笹瀬雅人², 横山壽治², 原亨和^{5,6}, 細野秀雄^{2,5,6}
¹東京工業大学科学技術創成研究院, ²東京工業大学元素戦略研究センター, ³高エネルギー加速器研究機構, ⁴総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科, ⁵ACCEL 科学技術振興機構, ⁶東京工業大学フロンティア材料研究所

Ammonia Synthesis by Self-Organized Flat Ru Nanoparticles on Calcium Amide

Yasunori INOUE¹, Masaaki KITANO², Kazuhisa KISHIDA², Hitoshi ABE^{3,4,5}, Yasuhiro NIWA³, Masato SASASE², Toshiharu YOKOYAMA², Michikazu HARA^{5,6}, Hideo HOSONO^{2,5,6}

¹Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, ²Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology, ³High Energy Accelerator Research Organization, KEK, ⁴Department of Materials Structure Science, School of High Energy Accelerator Science, SOKENDAI, The Graduate University for Advanced Studies, ⁵ACCEL, Japan Science and Technology Agency, ⁶Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology

Abstract

カルシウムアミド (Ca(NH₂)₂) 担持 Ru 触媒 (Ru/Ca(NH₂)₂) を調製し, NH₃ 合成反応に用いたところ 300°C の低温領域においても効率良く NH₃ を生成することを見出した。反応後の Ru/Ca(NH₂)₂ の TEM (Transmission Electron Microscope/ 透過型電子顕微鏡) 像からは 1-3 nm 程度の平たい板状の Ru ナノ粒子が観察され, 反応後の触媒を XAFS (X-ray Absorption Fine Structure/ X線吸収微細構造) により解析したところ Ru-N に由来するシグナルが観測された。これは Ru と Ca(NH₂)₂ との間で強い相互作用が存在していることを示唆しており, この Ru-N 結合の存在が Ru の高分散化とフラットな形状の形成に大きく寄与していると考えられる。

1. はじめに

NH₃ は尿素などの化学肥料の原料となるだけでなく硝酸など工業用として需要の高い化学薬品の合成にも欠くことのできない重要な化学物質である。また, 最近では水素キャリアとしても注目を集める物質となってきた。人口の増加とともに NH₃ の生産量は年々増加傾向にあり, 現在においても NH₃ からの化学肥料生産は食糧増産を支える上で最重要項目になる。従って NH₃ を効率良く大量生産することは今後も重要な課題となってくる。

NH₃ 合成反応 (N₂ + 3H₂ ⇌ 2NH₃, ΔH_{298}^0 = -92.4 kJ mol⁻¹) は平衡反応であり, 熱力学的には低温・高圧条件で行うことが NH₃ を生成させるにはより好ましい。これは NH₃ 生成反応が発熱反応であり, NH₃ が生成することで全体の体積が減少するためである。しかし NH₃ の生成速度を大きくするため, 通常は 500-600°C, 15-40 MPa の高温・高圧条件下で行われている [1]。NH₃ 合成プラントは, 天然ガスの水蒸気改質から水素を得るための製造ラインと連結されており, この水素製造ラインとの圧力差を低減する 5 MPa 程度で働く優れた触媒が求められている [2]。}

先行研究から N₂ の解離反応を促進させる電子的促進剤としてアルカリ金属化合物を添加する Ru 系触媒が比較的温和な条件で NH₃ 合成を進行させる触媒として報告されている [3]。我々のグループではこの電子的促進剤に替わる材料として電子化物 (エレクトライド) 材料に着目し,

これに Ru を担持した Ru/C12A7:e⁻¹ や Ru/Ca₂N:e⁻² 触媒が低温でも優れた活性を示す触媒であることを見出してきた [4]。しかし, これらエレクトライドを用いた触媒の比表面積は 1-3 m² g⁻¹ と小さく, 単位重量当たりの触媒活性は従来の触媒に比べ低いという欠点を有していた。そこで, これまでの知見を基に N₂ 分子への電子供与能を有し, 且つ Ru への N₂ の吸着を阻害する水素被毒を低減させる担体材料を検討したところ, カルシウムアミド (Ca(NH₂)₂) を担体として使用した Ru 触媒が 300°C 以下の低温領域で従来の Ru 系触媒の 10 倍以上の活性を示す優れた触媒であることを見出した [5] (Fig. 1)。報告されている固体触媒の中で本触媒の活性は世界最高レベルの活性になる。本稿では, Ru/Ca(NH₂)₂ 触媒の NH₃ 合成活性と XAFS による構造解析の結果を紹介する。

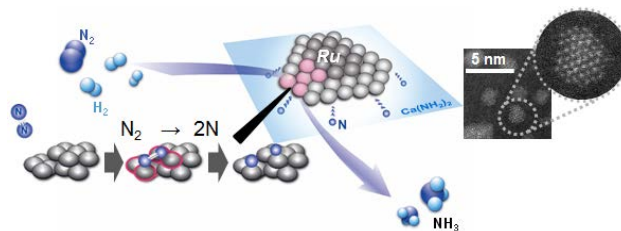


Figure 1 Schematic illustration of ammonia synthesis over Ru/Ca(NH₂)₂.

2. 実験

Ca(NH₂)₂ は Ca 金属を -50°C の NH₃ 液安に溶かし、その後 100°C に加熱することで合成した。Ru は Ru₃(CO)₁₂ を原料として CVD 法により Ca(NH₂)₂ へ担持させた。NH₃ 合成反応は固定床流通式反応系にて 200-340°C, H₂/N₂ = 3, 60 mL min⁻¹, 0.1-0.9 MPa の条件で行った。XAFS 測定用のサンプルは所定量の BN と反応後の Ru/Ca(NH₂)₂ 触媒を Ar グローブボックス内で混合し、成形・封入処理を行うことで調製した。測定は高エネルギー加速器研究機構 NW10A にて行った。

3. Ca(NH₂)₂ 担持 Ru 触媒の NH₃ 合成活性

Fig. 2a に Ca(NH₂)₂ と Ru/Ca(NH₂)₂ の NH₃ 合成活性比較の図を示す。Ca(NH₂)₂ のみの反応結果は初期に NH₃ を検出したものの、20 h 程度で失活している様子がわかる。これは、本反応条件において、



この反応が起こったためである [6]。実際に本反応試験で Ca(NH₂)₂ から発生した NH₃ 全量は反応式 (1) のとおり量論値の値であった。一方で Ru/Ca(NH₂)₂ は、反応時間が 20 h となっても活性の低下は認められず、担体として用いた Ca(NH₂)₂ から分解して発生する NH₃ 量を大幅に上回ったこと、¹⁵N₂ を窒素源として用いた実験結果 [5] とから Ru/Ca(NH₂)₂ は固体触媒として機能することがわかった。さらに圧力変化に対する触媒活性の変化を調べたところ、Ru/Ca(NH₂)₂ は系内の圧力増加に伴い NH₃ 生成速度が増加した。このことから従来の Ru 系触媒の欠点である水素被毒を大幅に低減している触媒であることもわかった (Fig. 2b)。

Table 1 には本触媒の 300°C, 0.8 MPa における NH₃ 合成活性および触媒反応後の試料の各種キャラクタリゼーションの結果をまとめた。Ru/Ca(NH₂)₂ のみかけの活性化エネルギーは従来の触媒の半分程度であり、Ru/C12A7:e⁻ とほぼ同程度の値を示している。同反応温度条件における N₂

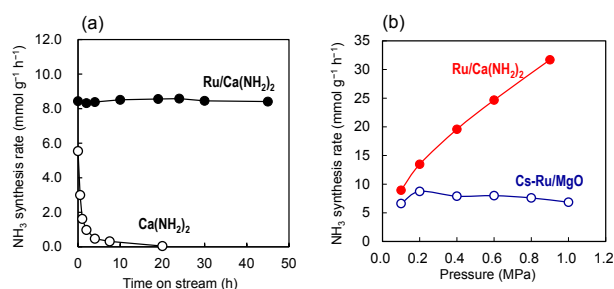


Figure 2 (a) Time course of ammonia synthesis over Ca(NH₂)₂ and 8 wt% Ru/Ca(NH₂)₂ at 340°C and 0.1 MPa. (b) Ammonia synthesis rate at 340°C over 10 wt% Ru/Ca(NH₂)₂ and 10 wt% Ru-Cs/MgO as a function of reaction pressure.

同位体交換反応 (¹⁵N₂ + ¹⁴N₂ ⇌ 2¹⁵N¹⁴N) を Ru/Ca(NH₂)₂ に対して試験したところ、活性化エネルギーの値は 75 kJ mol⁻¹ を示した [5]。以上の結果から、反応中の Ca(NH₂)₂ は Ru 上に吸着した N₂ 分子に対して解離反応を促進する電子供与能があることが明らかとなった。

また、Ru/Ca(NH₂)₂ の特徴的なデータとして、TEM 像と CO 化学吸着測定から見積もられる Ru 分散度の値が 2 つの測定方法で大きく異なることである。STEM (Scanning TEM/ 走査型透過電子顕微鏡) 観察により 10 wt% Ru/Ca(NH₂)₂ の Ru の粒径サイズは $d = 2.1 \pm 1.1$ nm と見積もられ、Ru が高分散に Ca(NH₂)₂ へと担持されていることがわかった。しかし、CO 化学吸着の測定では Ru/Ca(NH₂)₂ の Ru 粒子への吸着がほとんど起こらないという結果を得た。これらの結果から Ca(NH₂)₂ 上の Ru 粒子は、その表面全てが露出しておらず、一部の Ru 表面サイトで NH₃ 合成反応が進行していると考えられる。実際に STEM-EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy/ エネルギー分散型 X 線分光法) の測定では、Ca(NH₂)₂ 由来の Ca-N 種が Ru 粒子の周りに観測されており [5]、Ru は担体によって一部分覆われていると予想された。このような現象は SMSI 効果 (Strong Metal-Support Interaction) をもつ触媒と類似してい

Table 1 Catalytic performance of various Ru catalysts^a.

Catalyst	Ru content (wt%)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	D (%)	d^b (nm)	TOF (s ⁻¹)	NH ₃ syn. rate (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	E_a^d (kJ mol ⁻¹)
Ru/Ca(NH ₂) ₂	10	50-60	61 ^b 2.7 ^c	2.1 ± 1.1	0.0074 ^b 0.17 ^c	15.8	59
Ru/C12A7:e ⁻	1.2	1-2	3.2 ^c	41	0.025 ^c	0.34	51
Ru-Cs/MgO (Ru/Cs = 1)	10	20-30	25 ^b 24 ^c	5.2 ± 2.2	0.0015 ^b 0.0015 ^c	1.28	113

^aReaction conditions: catalyst weight 0.1 g, flow rate 60 mL min⁻¹ (H₂/N₂ = 3), pressure 0.8 MPa, temperature 300°C. ^bThe mean size of Ru particles (d), the Ru particle dispersion (D), and TOF were estimated by averaging the particle size distribution measured using STEM. ^cThese values were evaluated using active site numbers determined by the CO pulse chemisorption method (Ru/CO = 1.0).

^dApparent activation energies (E_a) are derived from Arrhenius plots in the given temperature range using a total flow of 60 mL min⁻¹ (H₂/N₂ = 3).

る [7]。そこで、Ru/Ca(NH₂)₂ 触媒における Ru の高分散化は Ru と担体との強い相互作用の存在に起因するのではないかと考え、Ru の局所構造を明らかにするため Ru-K 端の XAFS 測定を行った。

4. NH₃ 反応後の Ru/Ca(NH₂)₂ の XAFS 測定実験

Ru の担持量を変化させた Ru/Ca(NH₂)₂ の触媒反応後の Ru-K 端 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure/広域 X 線吸収微細構造) フーリエ変換図を Fig. 3a に示す。いずれの試料においても 2.3 Å 付近にピークが観測され、このピークは Ru-Ru 結合に由来するシグナルであると帰属された。ところが、1, 2 wt% の Ru を担持した試料には、1.3 Å 付近にもピークが観測されている。このピークは RuO₂ の Ru-O 結合のピーク位置と近い位置に存在するが、1 および 2 wt% Ru/Ca(NH₂)₂ の XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure/X 線吸収端近傍構造) スペクトルは RuO₂ のスペクトルとは一致せず、Ru 金属の吸収端に一致する結果を得た [5]。以上の結果を考慮し、カーブフィッティングを 2 wt% Ru/Ca(NH₂)₂ に対して行った結果が Fig. 3b になる。1.3 Å 付近のピークは Ru-N 結合か

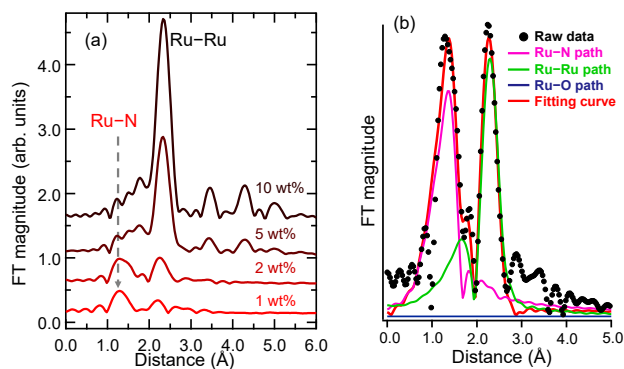


Figure 3 (a) FTs of the k^2 -weighted EXAFS oscillations for various amounts of Ru-loaded Ca(NH₂)₂ after ammonia synthesis. (note these spectra are not corrected for phase shift) (b) FT of the 2 wt% Ru/Ca(NH₂)₂ (filled circle) and fitting curve for Ru-N, Ru-Ru and Ru-O interactions. The EXAFS data show the Ru catalyst is strongly bonded to the N atoms of the support. A Ru-O path was not yielded by the fitting result.

らのシグナルと帰属され (R factor = 0.04057), Ru-O 結合に帰属されるフィッティング結果は得られなかった。従って NH₃ 合成後の Ru/Ca(NH₂)₂ には Ru と担体の N 原子との間に Ru-N 結合の存在が示唆された。この結合の存在により、Ru 粒子が強く担体の Ca(NH₂)₂ と相互作用したため Ru が高分散に担持されたものと考えられる。

5. NH₃ 合成反応前後の Ru/Ca(NH₂)₂ の STEM 観察

NH₃ 合成反応前後の Ca(NH₂)₂ に担持された Ru 粒子を電子顕微鏡にて直接観察した結果を Fig. 4 にまとめた。反応前の Ru は粒子サイズを区別することができないほど高分散に Ca(NH₂)₂ に担持されていることがわかった。一方で、NH₃ 合成反応後の Ru は、平均粒径サイズ 2.1 nm のフラットな Ru 粒子に成長していることが見て取れる。N₂ 解離反応を促進する活性サイトは Ru 表面の step サイトであり、その数が最大となる Ru 粒径サイズは 2.0-2.5 nm との報告がある [8]。また、DFT 計算をもとに Ru 粒子がフラットな形状を形成することで表面の step サイト数が半球状の粒子よりも大きくなるとの報告 [9] があることから、本触媒の Ru は、NH₃ 合成反応に適した「粒径サイズ」と「形態」に成長しているといえる。

Fig. 4b の STEM 像からは、下地である担体の格子像と平行して Ru 粒子の格子像が重なる様子が観察された。このように 2 つの物質間の格子が重なって観察される現象は、薄膜結晶成長の手法であるエピタキシャル成長に特有である。実際に画像から測定した格子間隔の長さを Ru と担体と比較すると、担体の格子間隔の 3 倍長 ($2.94 \times 3 = 8.82 \text{ \AA}$) と Ru の格子間隔の 4 倍長 ($2.23 \times 4 = 8.92 \text{ \AA}$) とは 1.1% のミスマッチにおさまっている。このような現象は本触媒に限らず SMSI 効果を有する酸化物担持金属触媒でも同様に観測されている [10]。以上の結果を踏まえると、Ca(NH₂)₂ 上の Ru 粒子は NH₃ 合成反応中に担体とのエピタキシャル関係を保ちながらフラットな形状へと自己組織化したと考えられる。XAFS 測定により観測された Ru-N 結合の存在がこれら特徴的な Ru 粒子の形成に大きく寄与しているものと推測される。

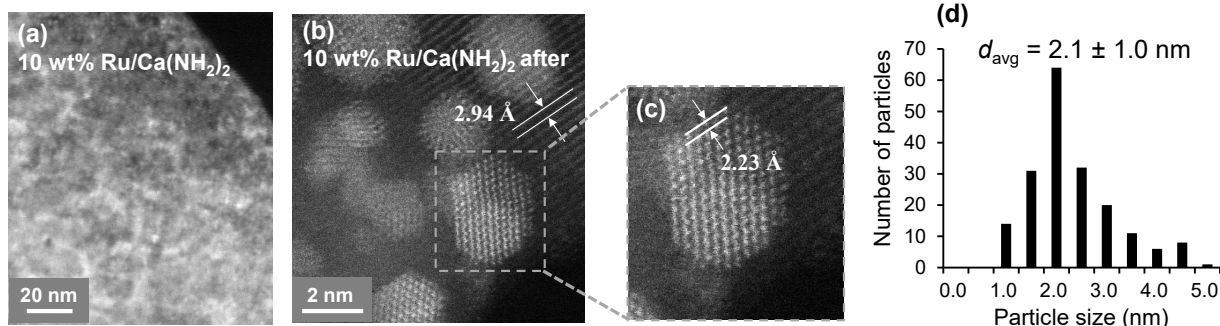


Figure 4 (a) HAADF (High-Angle Annular Dark Field)-STEM image of 10 wt% Ru/Ca(NH₂)₂ catalyst before reaction. (b) HAADF-STEM image of 10 wt% Ru/Ca(NH₂)₂ catalyst after NH₃ synthesis. (c) Enlarged image of Ru particle in panel (b). (d) The particle size distributions of Ru/Ca(NH₂)₂ after NH₃ synthesis.

6. まとめ

Ca(NH₂)₂ 担持 Ru 触媒は低温・加圧条件下において優れた NH₃ 合成活性を示す触媒であることがわかった。NH₃ 反応後の Ru/Ca(NH₂)₂ を TEM, XAFS 測定により詳細に調べたところ, Ru 原子と Ca(NH₂)₂ の N 原子が強く相互作用することにより Ru 粒子は NH₃ 合成に適したサイズ・形態へと自己組織的に変化していることが明らかとなった。このように NH₃ 生成反応を効率良く進行させるためには Ru 粒子のサイズと形態を制御することが重要であるとわかったが, 本触媒系においてどのような化学種が N₂ 解離反応に対して実効的な活性相なのかを同定することは困難であり, 未だ不明な点が多い。Ca(NH₂)₂ 担持金属触媒系において, NH₃ 合成反応に対する本質的な活性相を解明・抽出し, 更なる高活性な触媒の開発へと展開することが今後の目標・課題であると考えられる。

7. 謝辞

本研究は科学技術振興機構 (JST), 戦略的創造研究推進事業 (ACCEL) の支援に基づき実施された。本研究における高エネルギー加速器研究機構での XAFS 測定は, 放射光共同利用実験課題 (2013S2-002) によって実施された。

注釈

- 1) 大気中で安定な無機の電子化物 (エレクトロライド)。骨格は籠状構造を有する Ca と Al の複合酸化物 12CaO·7Al₂O₃ (組成式: [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(O²⁻)₂)。適切な還元処理により O²⁻ を電子 e⁻ に交換させることが可能で, 仕事関数は K 金属と同等の 2.4 eV。
- 2) 層状構造を有する 2 次元エレクトロライド。[Ca₂N]⁺ の層間にアニオンとして電子 e⁻ が存在する。電子濃度は C12A7:e⁻ の約 10 倍。

引用文献

- [1] F. Haber, Z. Electrochem. **16**, 244 (1910); F. Haber and R. L. Rossignol, Z. Electrochem. **19**, 53 (1913); F. Haber and R. L. Rossignol, US971501 A, (1910).
- [2] 室井 高城, 工業材料 **60**, 82 (2012).
- [3] A. Ozaki, K. Aika, H. Hori, Bull. Chem. **44**, 3216 (1971); K. Aika, H. Hori, A. Ozaki, J. Catal. **27**, 424 (1972); F. Rosowski, A. Hornung, O. Hinrichsen, D. Herein, M. Muhler, G. Ertl, Appl. Catal. A **151**, 443 (1997).
- [4] 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); Y. Inoue, M. Kitano, S.W. Kim, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, ACS Catal. **4**, 674 (2014); S. Kanbara, M. Kitano, Y. Inoue, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **137**, 14517 (2015); M. Kitano, S. Kanbara, Y. Inoue, N. Kuganathan, P. V. Sushko, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, Nat Commun **6** (2015); 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).

- [5] Y. Inoue, M. Kitano, K. Kishida, H. Abe, Y. Niwa, M. Sasase, Y. Fujita, H. Ishikawa, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, ACS Catal. **6**, 7577 (2016).
- [6] R. Juza, Angew. Chem. Int. Ed. **3**, 471 (1964); P. Bouclier, J. Portier, and G. Turrell, J. Mol. Struct. **4**, 1 (1969).
- [7] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, J. Am. Chem. Soc. **100**, 170 (1978).
- [8] K. Honkala, A. Hellman, I. N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, Science **307**, 555 (2005).
- [9] A. M. Karim, V. Prasad, G. Mpourmpakis, W. W. Lonergan, A. I. Frenkel, J. G. Chen, D. G. Vlachos, J. Am. Chem. Soc. **131**, 12230 (2009).
- [10] S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, G. A. Cifredo, A. Jobacho, J. M. Pintado, J. M. Rodriguez-Izquierdo, J. Phys. Chem. **97**, 4118 (1993); J. M. Gatica, R. T. Baker, P. Fornasiero, S. Bernal, G. Blanco, J. Kašpar, J. Phys. Chem. B **104**, 4667 (2000).

(原稿受付日: 2017 年 4 月 3 日)

著者紹介

井上泰徳 Yasunori INOUE



東京工業大学科学技術創成研究院
革新固体触媒ユニット 博士研究員
〒 226-8503
神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
TEL: 045-924-5344
FAX: 045-924-5381
e-mail: inoue.yaj@m.titech.ac.jp

略歴: 2013 年東京工業大学総合理工学研究科博士課程修了, 2013 年東京工業大学応用セラミックス研究所最先端研究開発支援 (FIRST) プログラム研究員, 2014 年東京工業大学フロンティア研究機構産学官連携研究員, 2016 年より現職。

最近の研究: アルカリ土類アミド化合物担持金属触媒による NH₃ 合成。

趣味: 野球観戦。

原亨和 Michikazu HARA



東京工業大学フロンティア材料研究所
教授
〒 226-8503
神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
TEL: 045-924-5311
FAX: 045-924-5381

e-mail: mhara@msl.titech.ac.jp

略歴: 1995 年東京工業大学資源化学研究所触媒化学部門助手, 1998 年ペンシルバニア州立大学博士研究員, 2000 年東京工業大学資源化学研究所触媒化学部門助教授,

2006年東京工業大学応用セラミックス研究所（現・フロンティア材料研究所）セラミックス機能部門教授。
最近の研究：固体触媒によるバイオマス変換，NH₃合成。
趣味：昼寝。

北野政明 Masaaki KITANO
東京工業大学元素戦略研究センター 准教授
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
TEL: 045-924-5191
e-mail: kitano.m.aa@m.titech.ac.jp

岸田和久 Kazuhisa KISHIDA
東京工業大学元素戦略研究センター 博士研究員
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
TEL: 045-924-5127
e-mail: kishida.k.aa@m.titech.ac.jp

阿部仁 Hitoshi ABE
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 准教授
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-864-5683
e-mail: hitoshi.abe@kek.jp

丹羽尉博 Yasuhiro NIWA
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 技師
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-864-5444
e-mail: yasuhiko.niwa@kek.jp

笹瀬雅人 Masato SASASE
東京工業大学元素戦略研究センター 特任准教授
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
TEL: 045-924-5127
e-mail: msasase@lucid.msl.titech.ac.jp

横山壽治 Toshiharu YOKOYAMA
東京工業大学元素戦略研究センター 特定教授
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
TEL:045-924-5170
e-mail: yokoyama.t.ao@m.titech.ac.jp

細野秀雄 Hideo HOSONO
東京工業大学元素戦略研究センター，フロンティア材料研究所 教授
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259
TEL: 045-924-5009
e-mail: hosono@msl.titech.ac.jp