

東工大の細野秀雄名誉教授等の研究グループが、アンモニアの人工合成反応でルテニウムなどの貴金属を使わず、高い合成活性を持つ触媒を開発した。窒化ランタン（LaN）表面の窒素空孔を反応場として利用する新コンセプトによるもので、貴金属を使わないアンモニア合成触媒の開発の方向性が示されたといえる。

企業名	東京工業大学元素戦略研究センター		
コンセプト	材料科学の新しいフロンティアと企業化を開くブレークスルーとなる材料を創成する		
所在地	〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259-SE-6		
TEL	045-924-5009	URL	https://www.mces.titech.ac.jp/contact/index.html
資本金	—	従業員数	—

【本技術の概要】

東京工業大学元素戦略研究センターの細野秀雄名誉教授、同センターの叶天南（Tian-Nan Ye）特任助教、北野政明准教授らは、単独では活性を示さないニッケル（Ni）と窒化ランタン（LaN）を組み合わせることで、ルテニウムなどの貴金属触媒に匹敵する優れたアンモニア合成触媒を開発した。これまでのアンモニア合成触媒は、高温・高圧下での合成には鉄が、温和な条件ではルテニウムが使われている。いずれの金属も窒素と強く結合するので、金属上で反応が生じていた。一方、窒素との結合がきわめて弱いニッケルは、窒素分子を活性化できないことからこれまで使用されていなかった。本研究では、水素分子の活性化をニッケル上で、また窒素分子の活性化をLaN上の窒素空孔^(注1)で行うことにより、きわめて高いアンモニア合成活性を実現した。これは、窒素空孔という新たな反応場を利用することで、単独では活性を示さない金属を用いて優れたアンモニア合成が可能であることを示し、従来の常識を覆す研究成果である。

近年開発された、温和な条件下で高いアンモニア合成活性を示す触媒は、いずれも貴金属であるルテニウムの担持が必要であった。本研究の成果は、希少で高価なルテニウムを用いない新触媒技術として重要であり、アンモニア合成プロセスの新たな可能性に繋がるものである。研究成果は英国科学誌「Nature」に2020年7月16日付（日本時間）でオンライン公開された。

（注1） 窒化ランタン（LaN）はLa³⁺とN³⁻から形成されており、N³⁻が部分的に抜けた空きサイトを窒素空孔と呼ぶ。空孔ができると、電荷を補償するために電子が捕捉される。

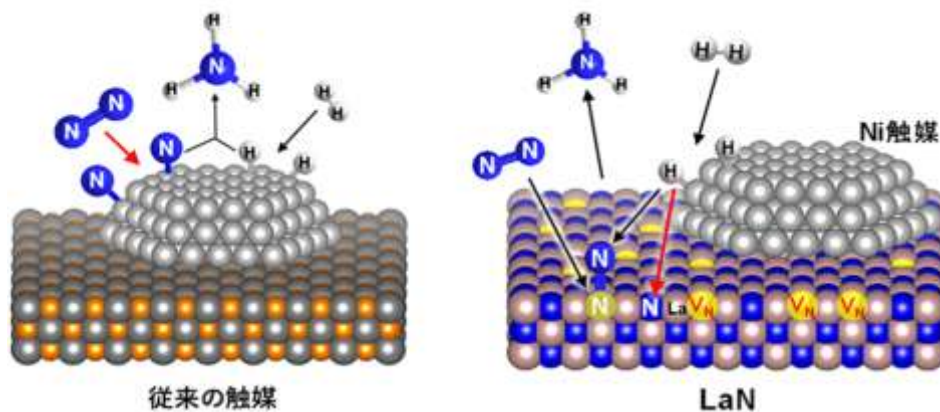
【背景】

人工的にアンモニアを合成する技術「ハーバー・ボッシュ法（HB法）」は、1912年にハーバーとボッシュによって確立され、現在でも人類の生活を支えるのに必要不可欠な技術である。またアンモニア分子は、分解すると多量の水素を発生させ、かつ室温・10気圧で液体になることから、燃料電池などのエネルギー源である水素を運搬する物質として水素社会を支えることも期待されている。一方で、HB法には高温（400～500℃）、高圧（100～300気圧）の条件が必要であるため、より温和な条件下でのアンモニア合成技術が求められている。そうした条件下で働く触媒としてこれまで、ルテニウム触媒の開発が盛んに行われてきた。しかしルテニウムは貴金属であることから、より豊富に存在する金属を利用し、温和な条件下で作動する触媒

の開発が望まれている。一方、金属種がアンモニア合成に対して活性を示すには、その表面で窒素と強く結合することが必須であると考えられてきたため、窒素との結合力が弱いニッケルを使用することはこれまでほとんど検討されてこなかった。

【基本原理】

本研究では、温和な条件下で働く貴金属を使わない触媒として、LaN 上にニッケル (Ni) ナノ粒子を固定化した触媒 (Ni/LaN) を考案した。この触媒上での反応を、同位体ガスを使った実験と計算科学により実証したところ、ユニークな反応メカニズムを持つことが明らかになった。この触媒では、水素分子を解離する能力が高い Ni 上で水素原子が生成され、その水素原子が LaN 表面の窒素種と反応することで、アンモニア (NH₃) が生成される。この反応を詳しくみると、まず LaN 表面に窒素空孔が形成される。この空孔に窒素分子が取り込まれることで窒素分子が活性化され、そこに Ni 上で生成した水素原子が反応する。これにより、強固な N-N の結合が切断され、N-H 結合が形成されて、最終的にアンモニアが生成される。このプロセスでは、LaN 表面の窒素は、気相の窒素が空孔に入ることによって再生されるため、反応が持続して進行する。



V_NはLaN上に形成される窒素空孔であり、赤の矢印が律速段階の反応過程。
N₂の解離は金属表面ではなく、LaN表面の窒素空孔で起こる。

図 1. 従来の触媒 (左) と開発した触媒 Ni/LaN (右) 上でのアンモニア合成の反応メカニズム

従来のルテニウムなどの触媒上では、窒素および水素分子が、活性金属種であるルテニウム表面上でのみ活性化され、強固な 3 重結合を持つ窒素分子の解離が律速段階であることが知られている (図 1、左)。一方、今回開発した Ni/LaN では上述した反応メカニズムにより、窒素分子が金属上ではなく LaN 上の窒素空孔で活性化され、同時に Ni からの水素により水素化されることがわかった。このために全体の活性化エネルギーが小さくなる。律速段階も、窒素分子の解離ではなく、LaN 表面の窒素種の水素化であることが明らかになった。この Ni/LaN の触媒のアンモニア合成活性を、さまざまな Ni 触媒と比較した (図 2)。LaN やニッケルナノ粒子 (Ni NPs) 単独では触媒活性を示さず、触媒の担体として通常用いられる酸化マグネシウム (MgO) などの酸化物上にニッケルナノ粒子を担持した場合も、まったく活性を示さなかった。さらに、高い電子供与性をもつ C12A7 エレクトライド^(注2)にニッケルナノ粒子を担持した触媒 (Ni/C12A7:e-) でさえも活性を示さなかった。一方、Ni/LaN 触媒はきわめて高いアンモニア合成活性を示し、活性化エネルギーも約 60 kJ mol⁻¹ であり、これまで報告してきたルテニウム担持エレクトライド系触媒と同等であることがわかった。さらに、高比表面積を有する LaN ナノ粒子に Ni を担持した触媒 (Ni/LaN NPs) では、活性が 2 倍以上に向上することがわかった。また、この Ni/LaN 触媒のアンモニア生成速度の時間変化を調べたところ、長時間

にわたって安定した触媒活性を示すことも明らかになった（図3）。これは、上述した反応メカニズムによって、LaN 結晶表面の格子窒素の消費と再生を繰り返しながら反応を進行させるためである。

（注2）日本語で「電子化物」といわれ、電子を陰イオンとして含む化合物の総称。具体例には、セメント原料である酸化カルシウムと酸化アルミニウムは絶縁物だが、これを組み合わせ細工すると電気を流す性質を示す電子機能材料がある。

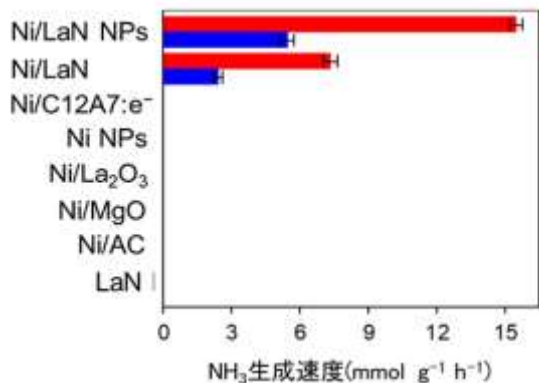


図2. Ni を固定した LaN のアンモニア合成活性と他の触媒との比較
（反応温度：400 °C、圧力：1 気圧（青）、9 気圧（赤））

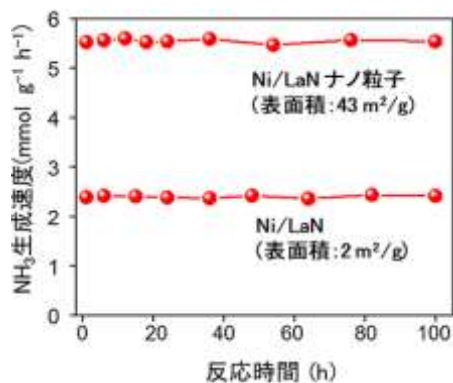


図3. Ni 固定化 LaN 触媒によるアンモニア合成の安定性
（反応温度：400 °C、圧力：1 気圧）

【特徴】

- ① 単独では活性を示さないニッケル(Ni)と窒化ランタン(LaN)を用いた高効率アンモニア合成に成功。
- ② ルテニウムなどの貴金属を使わず、高いアンモニア合成活性を実現した。
- ③ LaN 表面の窒素空孔を反応場として利用する新コンセプトを実証した。

【本技術のポイント】

開発された窒素空孔を反応場として活用するアイデアは、材料開発、設計で重要な指針を果たすと期待される。材料開発・設計に際して、ナノ構造、界面、欠陥、異常原子価などの構造を取り入れ、元素の原子価だけでなく電子軌道、スピンなども考慮しながら計算科学によるシミュレーションと実験を繰り返すことの重要性を示唆している。同研究グループはこれらの手法を活用し、その成果として、画期的といわれている透明な酸化物半導体材料や銅系高温超電導材料がある。今回の研究成果もその成果の一つに挙げられるものと思われる。

専門家による目利きコメント

アンモニアの人工合成において、金属表面ではなく、窒素空孔という新たな反応場を利用するという新たなコンセプトが示された。温和な条件下で作動する、貴金属を使わないアンモニア合成触媒の開発の方向性が示されたことで、今後、このコンセプトをさらに発展させ、より優れた触媒の開発や他の触媒反応への展開が期待される。

お問い合わせ

東京工業大学 元素戦略研究センター
TEL : 045-924-5009