

Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

アンモニア合成触媒開発

1. ケイ酸塩触媒¹⁾⁻³⁾

東京科学大学の研究グループは、ケイ酸バリウム Ba_3SiO_5 の一部の酸素を H^- 及び N^{3-} で置き換えた新規混合アニオン化合物 $\text{Ba}_3\text{SiO}_{5-x}\text{N}_y\text{H}_z$ の合成に成功し、この物質はルテニウム触媒よりも高いアンモニア合成活性を有することを発見した。

$\text{Ba}_3\text{SiO}_{5-x}\text{N}_y\text{H}_z$ は、 SiO_2 、 $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ を $400\text{--}700^\circ\text{C}$ で反応させることにより得られる。同物質は高濃度に H^- 及び N^{3-} を含有する。

アンモニア合成を 400°C 、9 気圧で実施したところ、100 時間以上の活性安定性を確認した。また、 Ru/MgO よりも低温域で高い合成活性を示し、 300°C では Ru/MgO 触媒の 10 倍の反応速度を示した。一方で、同結晶構造の BaSiO_5 、既存のケイ酸塩系酸窒化物 ($\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$, $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$) 等では全く触媒活性が得られなかった。

活性中心は水素や窒素が脱離したアニオン欠陥でアンモニア合成実施温度では容易に結晶表面から H^- 及び N^{3-} が脱離することで形成され、同欠陥で補足する電子が窒素結合を切断することで反応が進行する。

$\text{Ba}_3\text{SiO}_{5-x}\text{N}_y\text{H}_z$ の合成条件最適化による高表面積化、ルテニウムナノ粒子の固定化により 300°C 、 1.0MPa でのアンモニア生成速度は最大で $40.1\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ に達した。

同触媒の生成メカニズムは、担体のみとは異なり、 Ru 表面から移動してきた水素によっ

て水素化された NNH_x ($x=1\text{--}3$) の中間体を経てアンモニアが生成すると、赤外分光、DFT 計算の結果から示された。

2. ナトリウム触媒⁴⁾⁻⁶⁾

広島大学の研究グループは、ナトリウムを触媒或いはケミカルルーピングプロセスの反応体として利用したアンモニア合成技術を開発した。

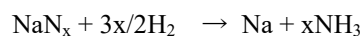
(1) 触媒プロセス

水素と窒素の混合ガス気流中で NaH を 400°C まで加熱し反応評価を実施した。 375°C 、 1.0MPa で約 $550\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ が得られた。

金属 Na に近い中間状態が N_2 と H_2 の解離、 NH_3 合成を担っていると考えられる。

(2) ケミカルルーピングプロセス

NaH を出発物質とし以下の 2 段階反応でアンモニアが合成されることを見出した。 $(350^\circ\text{C}$ 、 1.0MPa 、3 サイクル実施、劣化なし)



1) 化学工業日報 2025/3/24

2) 東京科学大学、JST プレスリリース
2025/2/17

<https://www.isct.ac.jp/ja/news/tegi9wp99zt>

3) Nature Chemistry, 17, 679 (2025)

4) 化学工業日報 2025/7/24

5) 広島大学ニュースリリース 2025/7/15

https://www.hiroshima-u.ac.jp/koho_press/2025

6) Int. J. Hydrog. Energy, 149, 150112 (2025)

文責 広栄化学 木村 学