

2023 年度
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	北野 政明
研究機関名	東京工業大学
所属部署名	国際先駆研究機構 元素戦略 MDX 研究センター
役職名	教授
研究課題名	ヘテロアニオンサイトを反応場とする新規固体触媒の創出
研究実施期間	2023 年 4 月 1 日～2024 年 3 月 31 日

研究成果の概要

本研究では、混合アニオン化合物のヘテロアニオンサイトを反応場として直接もしくは間接的に利用し、新規固体触媒系を構築することを目的としている。本年度は、充填トリジマイト型構造を有する $BaAl_2O_4$ 内の酸素の一部をヒドリドイオン (H^-) に置き換えると、電荷補償のために電子も導入された新たな酸水素化合物材料 ($BaAl_2O_{4-x}H_x$) の合成に成功した。本材料に、Co ナノ粒子を担持すると著しく高いアンモニア合成活性を示した (J. Am. Chem. Soc. 2023, 145, 10669)。この高い触媒活性は、低い仕事関数を有する $BaAl_2O_{4-x}H_x$ のからの強力な電子供与効果に由来するが、Co/ $BaAl_2O_{4-x}H_x$ 触媒は大気暴露した後でも安定であり、繰り返し触媒として利用可能である。これは、一般的には大気不安定な H^- を有する触媒材料の欠点を克服する結果である。

また、六方晶系の酸窒化物 $BaTiO_{3-x}N_y$ に Ni を担持した触媒が既存の酸化物担持 Ni 触媒に比べてアンモニア分解反応の動作温度を $140^\circ C$ 以上低温化することを見いだした (Adv. Energy Mater. 2023, 13, 2301286)。しかも、Ni/h- $BaTiO_{3-x}N_y$ 触媒は水に暴露した後でも触媒性能が低下せず安定であった。本触媒では、h- $BaTiO_{3-x}N_y$ の表面に存在する窒素空孔で、アンモニア分子が活性化されるため Ni 以外の非貴金属 (Fe や Co) に対しても同様に優れた促進効果を示すことが分かった。

さらに、層間に電子を有する Ba_2N を触媒とすると、Ru 触媒よりも高効率に窒素解離反応を進行させることが可能であることを実験的にも理論的にも立証した (J. Am. Chem. Soc. 2023, 145, 24482)。 Ba_2N は遷移金属元素を一切含んでおらず、遷移金属がなくても反応性の高い電子を利用すれば N_2 解離が可能であることを示す結果である。