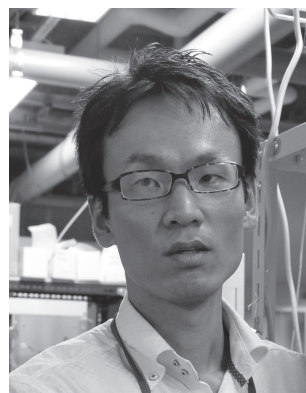


# ありふれた元素から作る 環境調和触媒

物質理工学院 材料系  
北野 政明 研究室

北野 政明 准教授 1979年大阪府生まれ。大阪府立大学大学院工学研究科物質系専攻博士課程修了。2009年より東京工業大学応用セラミックス研究所特任助教。2013年より同大学元素戦略センター准教授。



北野政明先生の研究室では、貴金属をまったく使わない環境低負荷な高性能触媒の開発を究極の目標として、無機触媒の研究を進めている。主な研究の対象はエレクトライド触媒と呼ばれ、アンモニアの合成に利用が期待される物質群である。本稿ではエレクトライド触媒の歴史と性質、そしてエレクトライド触媒の展望とともに北野研究室を紹介する。

## 求められる触媒

「エレクトライド」と呼ばれるものをご存知だろうか。エレクトライドとは、従来と比較して低温の条件でのアンモニア合成において、非常に高い性能をもつ触媒として利用できるのではないかと近年注目を浴びている物質群である。

触媒とは、物質がある化学反応を起こすために必要な活性化エネルギーを低減させるものであり、この性質によって化学反応の速度を上昇させることが可能となる。したがって、触媒の存在は効率的な化学物質の生成には不可欠といえる。

さて本稿で取り上げる研究室は、新規無機触媒の開発を専門としている北野政明先生の研究室である。北野先生は、貴金属を使用しない高性能な触媒の開発を最終的な目標としている。白金やパラジウムのような貴金属は、それ単体で触媒性能をもつために、現在有害ガスの分解や、特定の化学物質の生成を助けるために使われる触媒として

多く利用されている。しかしこのような貴金属は希少であり、触媒を製造するコストが高い。そのため、貴金属フリーで生産コストの低い触媒の開発が求められているのだ。

そうした中で北野研究室で研究・解析が進められている、触媒としてのエレクトライドについてその歴史から見ていくことにしよう。

## アンモニア合成の新手法

エレクトライドは日本語で電子化物という名前である。塩化物を意味するクロライドは、陰イオンとして塩化物イオンを保持した物質である一方、エレクトライドは化合物を構成する陰イオンが、電子そのものに置換されてイオン結晶を形成した物質である。

エレクトライドの始まりは1983年に米国のDye博士によって合成された、大環状をなすポリエーテルであるクラウンエーテルとセシウムからなる

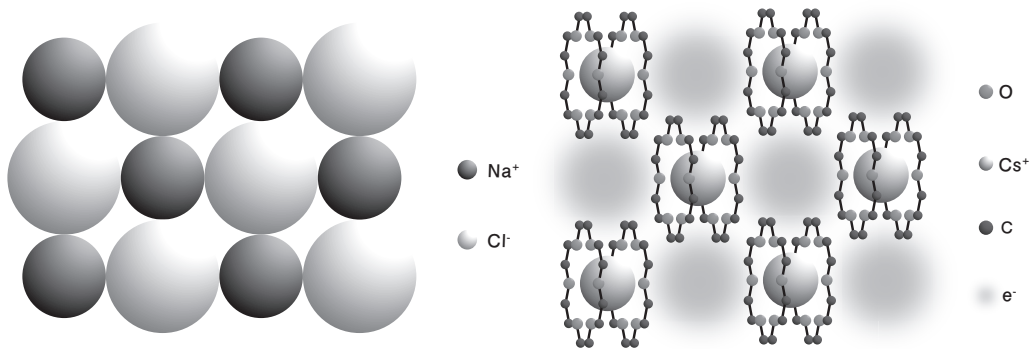


図1 NaClと初めて合成された有機結晶のエレクトライドとの比較

右図はアルカリ金属イオンCs<sup>+</sup>をクラウンエーテルで挟み込むことで、電子との反応を防いでいる状態を示す。

有機化合物である（図1）。この物質はクラウンエーテルの壁によってセシウムイオンと電子とが分離された状態となっている。そのためセシウムイオンと電子が結合して、金属セシウムに変化してしまうことがないようにしている。この分離によって電子が陰イオンとしてはたらくことがエレクトライドのコンセプトである。しかし、この有機物のエレクトライドは-40℃以上になると分解してしまうため、触媒として利用することはできない。

そこで、東工大で超電導物質や導電性の無機材料について研究をしている細野研究室によって、常温大気中でも安定した無機物の高機能エレクトライドが開発された。この物質は12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

エレクトライド、通称C12A7エレクトライドと呼ばれる。このC12A7エレクトライドは、先の細野研究室と、東工大で触媒を専門としている原教授の研究室との共同研究テーマである。北野先生はかつてこの共同研究に原研究室のメンバーとして参加しており、実際に実験を行っていた。現在では既に独立した北野研究室でも、このC12A7エレクトライドの触媒性能を解析する研究が行われている。

ではエレクトライドの中でも、このC12A7エレクトライドがどのような材料であるのか詳しく見ていこう。

C12A7エレクトライドは、CaCO<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を12:7の比で混合し焼いた複合酸化物が材料となっ

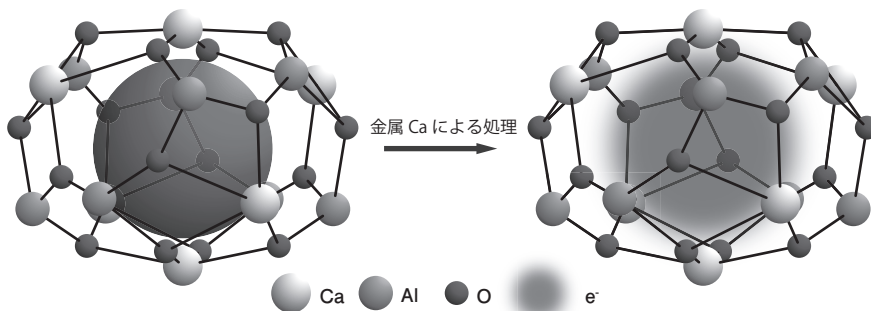


図2 C12A7エレクトライドのカゴ構造

カゴの中にはそれぞれO<sup>2-</sup>と電子が入っている。これによって正に帯電したカゴの電荷を補償している。

ている。この複合酸化物はセメントに使われるごく一般的な物質であり、C12A7エレクトライドの材料は比較的安価に手に入るものである。また、この複合酸化物はカゴが連なったような構造で正に帯電していて、このカゴ状骨格の中に酸化物イオン  $O^{2-}$  が取り込まれた状態になっている。この複合酸化物を金属カルシウムと高温で処理することで取り込まれた  $O^{2-}$  をカゴから取り出すと、代わりに電子を入れ込むことが可能となる（図2）。そしてこの  $O^{2-}$  が電子へと置換されていくと、もともと絶縁体である複合酸化物が半導体に、そして完全に置換されると金属に匹敵する電気伝導性をもつ物質となる。これがC12A7エレクトライドである。また、カゴの中に電子を入れ込んだことによって他の物質に電子を与えやすい電子供与性という性質をもっている。この性質は低温・低圧条件でのアンモニアの合成をするうえで、触媒として大きなメリットとなっている。

続いて、C12A7エレクトライドの作用を現在の工業的なアンモニア合成の機構と対比しながら紹介していこう。

アンモニア合成の化学反応式は  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$  であることは皆さんご存知であろう。この反応の過程では、 $N_2$  分子と  $H_2$  分子の解離、そしてN原子とH原子の結合が必要となることが知られている。

アンモニア合成の最初のステップは、 $N_2$  分子と  $H_2$  分子の解離である。 $N_2$  分子と  $H_2$  分子は鉄やルテニウム (Ru) のような、触媒として機能する金属の表面に付着すると、それぞれ2つのN原子、H原子に解離することができる。しかしRuを用いた多くの触媒で、高圧条件下で反応を起こしたとき、解離したH原子がRuの表面を覆ってしまい反応速度が向上しない。この現象を水素被毒という。平衡論的には高圧であるほどアンモニア合成の反応速度は高まるが、実際にはこの水素被毒によってその速度の向上が妨げられているのだ。これに対して少量のRuナノ粒子を付着させたC12A7エレクトライドは、圧力が増加するにつれその反応速度が向上することがわかった。これはC12A7エレクトライドの性質によるものである。この触媒は、カゴ内に陰イオンを保持することができるという性質に加え、300℃から400℃の温度条件下

でカゴの中に水素を吸蔵するという性質をもっている。つまりこの水素吸蔵能力によって、Ruナノ粒子上で解離したH原子がカゴの中に自然と入っていくのだ。Ruナノ粒子表面からカゴの中に入ったH原子はもともと中に入っていた電子と反応して、ヒドリドイオン  $H^-$  という陰イオンとして存在することとなる。そのためRuナノ粒子の表面にはH原子が少ない状態を維持することができるのだ。

一方、 $N_2$  分子はN原子同士が三重結合によって強力な共有結合を形成している。過去の触媒における  $N_2$  分子の解離は、アンモニア合成の各段階の中で最も小さい反応速度で進んでおり、律速段階と呼ばれる。これまでこの段階を効率よく進行させる触媒がなかったため、アンモニア合成全体の速度が遅くなっていた。しかしC12A7エレクトライドでは、 $N_2$  分子をより速く、より低い温度でN原子へと解離させることができる。これは先に説明した電子供与性をもつC12A7エレクトライドが、 $N_2$  分子の結合を弱くする反結合性軌道に電子を入れ込むためだ。その結果、 $N_2$  分子の解離反応は律速段階ではなくなった。

次のステップは解離したN原子とH原子の結合である。前述のとおり、C12A7エレクトライドによって  $N_2$  分子の解離をする反応の速度が向上したため、この反応は律速段階ではなくなった。それに伴いアンモニア合成の律速段階は、触媒表面に吸着しているN原子とH原子との結合の過程となったのだ。

いま現在、北野研究室では窒素－水素結合の生成速度を加速させるような、新しいエレクトライド触媒の設計も行われている。

## 反応機構の解明

ここまでC12A7エレクトライドの性質や利点を述べてきた。続いては北野研究室が得意とする、触媒上で反応する原子や分子の動きを追跡解析する研究について、その手法をエレクトライド触媒の高機能性の証明とともに見ていこう。

先に書いたように、C12A7エレクトライドによってアンモニア合成の律速段階は  $N_2$  分子の解離からN原子とH原子の結合に移行した。これは

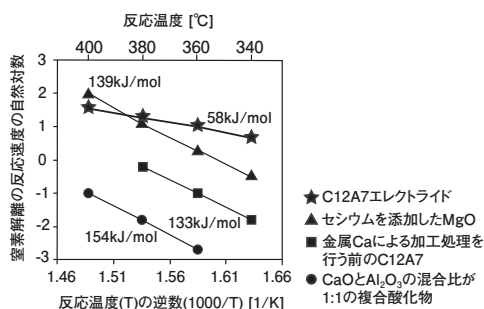


図3 さまざまな触媒を用いたN<sub>2</sub>分子解離反応

各触媒を使って<sup>14</sup>N<sup>15</sup>Nの生成速度をさまざまな反応温度で調べ、プロットをとった。図中の値は活性化エネルギーを表す。

C12A7エレクトライドがN<sub>2</sub>分子の解離において非常に優れた触媒であることを示す。C12A7エレクトライドがアンモニアの合成に有用な触媒となるだろうということは、北野先生自身は予想がついていたと語る。しかしその証明が、大きな難題であったのだ。

北野先生はこの証明をするにあたり、初めに触媒の表面に吸着したN<sub>2</sub>分子がどのように運動しているのか、直接の観察をしたかったのだという。しかしその運動というのは高温ではまったく観測することができず、液体窒素によって-170℃まで冷却してもわずかな観測しかできない。そのうえC12A7エレクトライドによる実際のアンモニア合成の反応温度は約300℃程度であり、-170℃という低温条件下における反応でのN<sub>2</sub>分子の解離が、この触媒の性能によって進行したものであるか判断できないのだ。

そこでこの証明に用いられた解析の手法は、質量数の違う2種類のN<sub>2</sub>分子を使った反応速度解析である。窒素の同位体を用いたこの手法は、北野先生が過去のさまざまな文献を調べた結果見出したものであり、実際の反応温度条件における窒素と触媒との相互作用を観測することができる。

この手法の具体的な機構としては、<sup>14</sup>N<sub>2</sub>と<sup>15</sup>N<sub>2</sub>を混合させて触媒に作用させる。すると2種類のN<sub>2</sub>分子が解離と再結合を起こし、<sup>14</sup>N<sub>2</sub>、<sup>14</sup>N<sup>15</sup>N、<sup>15</sup>N<sub>2</sub>の3種類のN<sub>2</sub>分子が生成する。このうち反応前には存在しなかった<sup>14</sup>N<sup>15</sup>Nの生成速度を調べることで、触媒によるN<sub>2</sub>分子解離の活性化エネ

ギーが求められる。活性化エネルギーの値は反応の起こりやすさを示すものである。

アンモニア合成の活性化エネルギーは、科学者であるArrheniusによって提唱された数式を変形して得られる式 $\ln(k) = -E_a/RT + \ln(A)$ から算出できる。この式では、 $k$ を反応速度定数、 $E_a$ を1 molあたりの活性化エネルギー、 $R$ を気体定数、 $T$ を絶対温度、 $A$ を温度によらない定数としている。 $\ln(k)$ をグラフの縦軸に、 $1/T$ を横軸にとって点をプロットし繋げると、反応温度の変化によるグラフの傾きである $-E_a/R$ から、その反応の活性化エネルギーを算出することができる。

北野先生はこの手法によって、C12A7エレクトライドを含めたさまざまな触媒におけるN<sub>2</sub>分子の解離反応のグラフを描いて活性化エネルギーを求めた。するとC12A7エレクトライドが従来の触媒に比べて、活性化エネルギーが半分以下になっていることがわかった(図3)。さらに、C12A7エレクトライドを使用したアンモニア合成全体の反応速度についてグラフを描くと、反応温度320℃以上において活性化エネルギーの値が低くなっていることがわかった(図4)。これは、反応温度が上昇することで、C12A7エレクトライドのもつ高いN<sub>2</sub>分子の解離性能が発揮され、律速段階がN<sub>2</sub>分子の結合の切断から、窒素-水素結合の生成に移行したという証拠である。これまで困難であった窒素-窒素三重結合の切断に関して、この実験結果こそがC12A7エレクトライドの高機能性の証明に繋がったのだ。

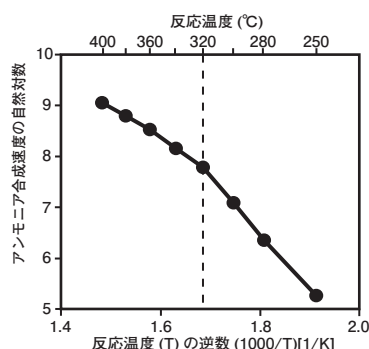


図4 さまざまな温度でのアンモニア合成速度

さまざまな温度でエレクトライド触媒によってアンモニア合成を行なった結果。320℃を境にグラフの傾きが変化している。



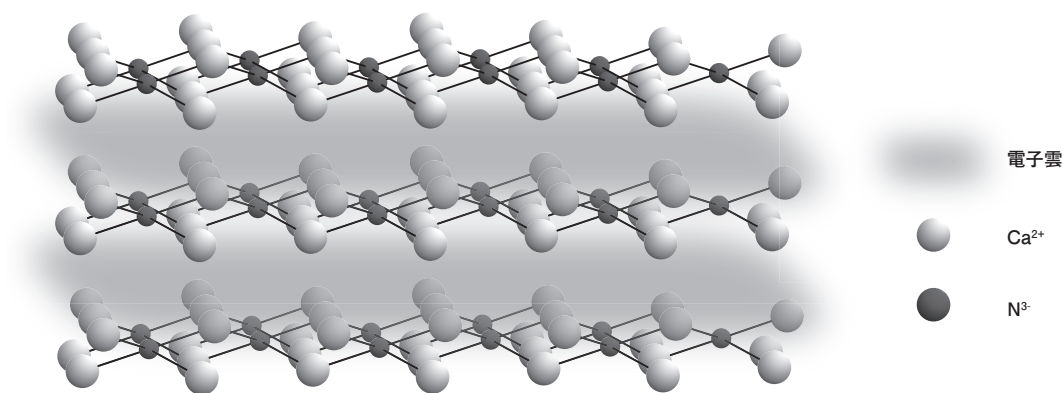


図5  $\text{Ca}_2\text{N}$  エレクトライドの結晶構造

正に帯電した  $\text{Ca}_2\text{N}$  層の間に電子の層が挟み込まれた結晶構造を有している。

北野研究室は、カゴ状の骨格構造をもつ  $\text{C12A7}$  エレクトライドだけではなく、 $\text{Ca}_2\text{N}$  エレクトライドという層状の骨格構造をしたエレクトライドについても研究を行なっている。 $\text{C12A7}$  エレクトライドは、正の電荷をもったカゴ状骨格が電子を全方向から囲い込むような形で存在しているため、負の電荷をもった電子がカゴ内に強く抑え込まれた状態になっている。そのため  $\text{C12A7}$  エレクトライドが他の物質へと電子を与えるためには、高いエネルギーによって電子が正電荷の壁を抜ける必要があり、それが起こる程度に高い温度でなければ十分な性能を発揮できないという欠点がある。一方で  $\text{Ca}_2\text{N}$  エレクトライドは、2つのカルシウムイオン  $\text{Ca}^{2+}$  と、1つの窒化物イオン  $\text{N}^{3-}$  が対応して形成される正電荷をもった層状の骨格をもち、その間に電子の層が存在するような構造となっている（図5）。この構造により  $\text{Ca}_2\text{N}$  エレクトライドは、 $\text{C12A7}$  エレクトライドに対して5倍から6倍の濃度で電子を保持しているうえ、電子は層の広がる平面上で自由に動くことができるため、 $\text{Ca}_2\text{N}$  エレクトライドはより高い電子供与性と電気伝導性を有している。

北野研究室は、 $\text{C12A7}$  エレクトライドと同じように、 $\text{Ca}_2\text{N}$  エレクトライドも  $\text{H}^-$  として電子層内に  $\text{H}$  原子を取り込むことができることを発見した。加えて、 $\text{Ca}_2\text{N}$  エレクトライドのより高い電子供与性と  $\text{H}$  原子の取り込み能力が、さらに低い反応温度においても発現し、 $\text{C12A7}$  エレクトライ

ドよりも優れたアンモニア合成の性能を発揮するのだという研究成果を残している。

また、 $\text{C12A7}$  エレクトライドや  $\text{Ca}_2\text{N}$  エレクトライドのみならず、骨格内に  $\text{H}^-$  を取り込めるようなエレクトライド触媒が、従来と比べ低温の条件下でのアンモニア合成に有用であるということが北野先生によって発見されている。北野先生はこれらの触媒だけでなく、こういった骨格をもつ物質を探すことで、アンモニア合成に限らない反応へ利用可能な高機能触媒が見つかるかもしれないと語る。北野研究室は触媒に対するさらなる未来を見据えているのだ。

## エレクトライド触媒の実用化

北野研究室で研究が進められているエレクトライドは、極めて電子を与えやすいため  $\text{N}_2$  分子の解離、ひいてはアンモニアの合成に非常に有用な物質群である。しかし北野先生によれば、エレクトライドは現状の工業的なアンモニア合成の触媒と置き換えることは難しいという。現在主流となっている工業的なアンモニア合成はハーバー・ボッシュ法である。ハーバー・ボッシュ法では、鉄を主な成分とした触媒を利用して、 $400^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  程度の高温、 $200$  気圧程度の高压で合成を行なっている。アンモニアの材料としてそこで消費される水素は、水蒸気改質というプロセスで石油から生成されている。この水蒸気改質は  $800^\circ\text{C}$  から

900℃という高温で反応が進んでおり、この排熱を再利用してアンモニア合成を進行させている。つまり、工業的なアンモニア合成では高温・高圧で効率よく反応するプロセスが取り入れられているので、エレクトライド触媒のような比較的低温・低圧で作用する触媒に置き換える利点がないのだ。

では、エレクトライドは現代社会においていったい何に利用できるのだろうか。アンモニアは水素に比べて圧力をかけて液化するのが容易でエネルギーの消費が少ない。さらに、アンモニアから水素を再生成するのも簡単であるなどという点が近年注目されている。これらの利点は、水素を貯蔵したり運搬したりするための媒体としてアンモニアを運用できる可能性があるということを示唆している。しかし、水素エネルギーキャリアとしてアンモニアを利用する場合、現状のような工業的なアンモニア合成プロセスではなく、できるだけ低温・低圧でアンモニアを合成する省エネプロセスが必要であり、エレクトライド触媒はそのような用途に最適ではないかと北野先生は話す。

このように北野研究室は、触媒の実用化における高効率化などではなく、ある触媒の特異な性質や特長、あるいはそれを利用した技術などの情報を発信することを目的としている。実際に、以前よりも低温の条件におけるアンモニア合成技術が必要とする企業と北野研究室が連携した技術研究が行われている。このことは、北野研究室が今後の社会に必要とされる技術開発の大きな一翼を担っていることの証左となるのではないだろうか。

## 本物の人材を輩出する

初めに述べたように、北野研究室の最終的に目指すことは、貴金属を一切使わない触媒の開発である。北野研究室は、そういったありふれた元素のみから構成される、安価で高性能な触媒について解析・研究を行なっている。その研究こそが触媒にかかるコスト、そして将来の実用的な反応に消費されるエネルギーの大幅な軽減に繋がる大きな一歩となる。

また北野研究室では、研究に向かう姿勢につい

てある方針を掲げている。それは、良い結果の出ることがわかりきった研究ではなく、半年や一年臨んでもなかなか結果が出ないような難しい研究をメンバーにさせるというものだ。多くの人はその理由の見当がつかないであろう。しかし、北野先生は決して研究メンバーに対していじわるをしているなどというわけではない。北野先生は対象の研究が困難だとしても、成功すれば絶対に面白いだろうというような研究を特に学生にやらせたいという心意気をもっている。あえてそのような苦労の道を選ぶことによって、本物の能力を個々人に身につけて卒業してもらいたいというのだ。

北野研究室は、貴金属であるRuナノ粒子に匹敵する触媒能力をもつ、コバルト-モリブデン合金ナノ粒子の研究も行なっていた。そこで研究されていたナノ粒子作成の手法は、他の研究グループでは一切されないような極めて難しいものであった。しかしその研究を行なっていた学生は、実に8ヶ月もの試行錯誤を繰り返して、ついに優れたアンモニア合成活性を有する合金ナノ粒子の合成手法を見出したのだ。このような苦労を乗り越えて経験値を積み上げた学生は、その後の実験においても素晴らしい能力を発揮するのだと北野先生は語る。

北野研究室は、高性能な触媒について解析すると同時に、そういった研究に対して忍耐強く向かうことができ、実力をもち合わせた優秀な人材の育成にも力を注いでいるのだ。

## 執筆者より

本稿の執筆をするにあたり、取材・本稿の校正において北野先生に多くのご協力をいただきました。特に文章構成に関しましては非常に丁寧な校閲をしていただきまして、本稿執筆に際し大いに役立ちました。取材においてもわかりやすく説明してくださったうえ、実験室を拝見させていただく機会も設けていただきました。北野先生の研究室所属メンバーに対する想いについては、私自身いたく感銘を受けました。お忙しい中、時間を割いてくださった北野先生に厚く御礼申し上げます。

(中野 寛隆)