

研究論文

アンモニア合成新触媒 Ru 担持 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$ の表面再構成予測

中西 愛*, 木下拓郎*, 的場正憲*, †神原陽一*

A prediction of Reconstruction in Surface Structures of Ru-loaded Electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$, New Catalyst for Ammonia Synthesis

by

Manami NAKANISHI*, Takuro KINOSHITA*, Masanori MATOBA* and †Yoichi KAMIHARA*

(Received Jul. 10, 2018; Accepted Sep. 7, 2018)

Abstract

In 2012, Kitano *et al.* reported that a Ru-loaded electride, $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$ (Ru/C12A7:e⁻), works as an efficient catalyst for synthesis of NH_3 . The C12A7:e⁻, the first room temperature stable electride, exhibits a low work function (2.4 eV) comparable to that of potassium metal, with chemically and thermally stability. In this work, work function of C12A7:e⁻ was calculated based on density functional theory (DFT). Moreover, atomic configurations of Ru/C12A7:e⁻ surfaces were predicted using slab model so as to investigate the mechanism of the catalytic reaction of ammonia synthesis.

Keywords: electride, surface relaxation, catalyst, ammonia, density functional theory

1. 緒言

化学式 NH_3 で表されるアンモニアは化学肥料の原材料として重要な化合物である。窒素は植物の原形質の主要な構成元素であり¹⁾, 植物の生産性は植物が利用できる土壌中の窒素量に大きく依存する。窒素は大気の 8 割を占める元素であるが, 窒素分子状態では不活性で植物は栄養素として利用できない。この窒素分子を活性の高い化合物に変換するプロセスは窒素固定と呼ばれ, 自然界ではそのほとんどが微生物によってなされている。従ってアンモニア合成が工業化される前の窒素肥料の使用は限定されていた。20 世紀初頭の Haber-Bosch 法²⁾の確立により工業的に窒素と水素からアンモニアが生産されるようになると, 窒素肥料により食糧生産量は急増し, 地球上の人口は過去 100 年で約 4

倍に増加した。現在もアンモニアは世界で年間 1 億 7000 万トンが消費されており³⁾, 化学肥料の原料として増加する世界人口を支えている。

さらに, 近年化石燃料の枯渇や環境への配慮といった観点から自然エネルギーの利用拡大が急がれる中, 二次エネルギーとして水素が注目されている。そこで課題となる水素の貯蔵・運搬において, アンモニアはその大きな質量水素密度 (17.8 mass%) と体積水素密度 (12.1 kg/100 L) から優れた水素キャリアとしても注目されている。

2012 年, Kitano らにより, $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$ (C12A7:e⁻) に Ru を担持した触媒(Ru/C12A7:e⁻)がアンモニア合成反応に優れた活性を示すことが報告され⁴⁾, Haber-Bosch 法に代わる新たな触媒としての応用が期待されている。この触媒の概略図を Fig. 1(a)に示す。概略図のように, この触媒は金属 Ru の粒子とそれを支える担体である C12A7:e⁻から成る。担体物質である C12A7:e⁻の結晶構造を Fig. 1(b)に示す。C12A7:e⁻は 2003 年に初の室温で安定なエレクトライド(電子化物)として誕生した多孔質物質で⁵⁾, 還元処理により $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{O}^{2-})_2$ (C12A7:O²⁻)へ高濃度に電子を添加することで得られる。化学式 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ で表される正に帯

平成 30 年 7 月 10 日受付

* 慶應義塾大学理工学部物理情報工学科 : 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1
TEL 045-566-1611 FAX 045-566-1587
kamihara_yoichi@keio.jp
Department of Applied Physics and Physico-Informatics
Faculty of Science and Technology, Keio University: 3-14-1
Hiyoshi, Yokohama 223-8522, Japan

† : 連絡先/Corresponding author