

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13282

研究課題名(和文)パラジウムクラスターによる窒素と水からのアンモニア生成触媒反応

研究課題名(英文)Ammonia formation from dinitrogen and water, mediated by palladium clusters

研究代表者

村上 純一 (MURAKAMI, Junichi)

埼玉大学・理工学研究科・客員教授

研究者番号：00157752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではパラジウム(Pd)クラスターを用いて、窒素(N₂)と水(H₂O)からアンモニア(NH₃)を合成する可能性について検討した。その結果、N₂は水酸基(OH)の存在するPdで表面で活性化され、共吸着する水素(H)と反応してNH₃に変換されることが分かった。OHはH₂Oが酸化Pd表面で解離して生成することが知られている。一方、H₂Oは活性化されたN₂と反応してN₂Oに変換されることがこれまでの研究から分かっており、従って、Pd表面でN₂が活性化されてHとの反応でNH₃が生成し、不要なOはN₂Oとして表面から除かれる、という反応が可能であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In the present study, the possibility of producing NH₃ from N₂ and H₂O has been examined by using Pd clusters as a catalyst. It has been found that N₂ is activated on the Pd surface with OH, which is known to originate by dissociation of H₂O on oxidized Pd surfaces, and reacts with co-adsorbed H atoms, leading to the formation of NH₃. It is known that the activated N₂ also reacts with the O atom of H₂O and thus it is feasible that the N₂ molecule is converted to NH₃ while the O atom, which is a nuisance for the reaction is removed from the surface as N₂O.

研究分野：クラスター化学

キーワード：窒素分子活性化 Pd触媒 XPS アンモニア

1. 研究開始当初の背景

無尽蔵に存在する N_2 と H_2O を使って NH_3 を合成する手法は究極の NH_3 合成法と考えられる。これについて国内では東京農工大の亀山らによる、プラズマを用いる3段階の反応プロセスを経て NH_3 を得る「熱化学サイクル」の報告、国外では白金 (Pt/C) とナフィオン膜 (プロトン伝導膜) を用いて H_2O の H を取り出し N_2 と反応させる方法 (Sci.Rep.3 Article number 1145(2013)) 等の報告がある。しかし、工業的に有利と思われる固体触媒だけを用いた N_2 と H_2O からの NH_3 合成反応に関する報告は皆無である。また、Pd への N_2 吸着に関しては、30 年ほど前に日本の研究者により、窒素原子で“汚染した” Pd 表面には分子状 N_2 が室温以上で吸着することが報告されている (Langmuir 1,264(1985)) のみであり、Pd による N_2 の活性化については報告がない。

2. 研究の目的

本研究では研究代表者が最近発見した「Pd によって活性化された N_2 分子」と Pd 上の H、O 原子が活性に富むという性質を利用して、これまでに報告のない「固体触媒による N_2 と H_2O からの NH_3 合成触媒反応」に挑戦する。 NH_3 は来たるべき低炭素社会のエネルギーキャリア (水素貯蔵・運搬体) として有望視されているが、現在は大量のエネルギーを消費して製造される H_2 を水素源として、高温・高圧の条件を必要とするハーバーボッシュ法で合成されている。水素源として H_2 の代わりに H_2O を用いて NH_3 を合成することができれば、大幅な省エネルギーで NH_3 の製造が可能となる。本研究では nm サイズの Pd クラスタを用いてそのプロセスが可能かどうかを検証し、さらに、反応の効率が最も高くなる反応温度、クラスタサイズを明らかにする。これらにより H_2O を水素源として固体触媒で NH_3 を合成する道を開く。

3. 研究の方法

本研究でチャレンジする N_2 と H_2O の反応が効率よく進行するためには、 N_2 が Pd 反応場のナノクラスター的な構造によって活性化されることが重要である。そこで、そのような構造が表面に多く存在する 1~5nm のサイズの Pd クラスタを作製する。nm サイズのクラスタを用いることにより、 NH_3 、 N_2O の生成量を上げることができ、その検出が感度よくできるようになると期待される。 NH_3 の検出は、赤外、ラマン分光法、XPS、ガスクロマトグラフ、及びネスラー試薬などの検出法によって、 N_2O については脱離生成物をガスクロマトグラフ、多重反射赤外分光法、質量分析法などによって検出する。これらの手段を用いて、 N_2 と H_2O から NH_3 が生成すること、 N_2 と H_2O から N_2O が生成すること、の反応の温度依存性、の反応の N_2 、 H_2O 吸着量依存性、反応効率のクラスタサイズ依存性、について明らかにする。それによ

り、Pd クラスタによる N_2 と H_2O からの NH_3 合成触媒反応の可能性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) Pd 表面における窒素およびその水素化物の 1s 電子束縛エネルギーの決定
以前報告した Pd 表面における N_2 活性化の研究では Pd 表面における窒素およびその水素化物 (NH 、 NH_3) の 1s コア電子の束縛エネルギーがはっきりとは求められていなかった。本研究では XPS (X 線光電子分光法) を主な研究手段として用いるため、この値をきちんと決めておくことが重要である。そこでまずこれに関する測定を行った。

N_2 雰囲気中でタングステンフィラメントを赤熱することにより N ラジカル、振動励起した N_2 を発生させ、アルゴンイオンスパッタでクリーニングした Pd 表面に吸着させた。またその表面を H_2 に暴露することにより NH を生成した。さらに、クリーニングした表面を NH_3 に暴露することにより NH_3 を吸着させた。以上のようにして N 、 NH 、 N_2 、 NH_3 を吸着させた表面を XPS (X 線光電子分光法) で観測し、それらの N 1s 電子束縛エネルギーを求めた。その結果、Pd 表面でのこれら化学種の N1s 電子束縛エネルギーはそれぞれ、397.4eV、398.3eV、399.2eV、400.3eV であり、以前担当タングステンクラスタについて測定した値とほぼ同じであることが分かった。これによりすでに発表した Pd 表面上での N_2 と H_2 の反応の解析で仮定していた束縛エネルギーの値の妥当性が確認された。

(2) H_2 曝露による Pd 表面からの NH 、 NH_3 の脱離

実験ではまず超高真空下アルゴンイオンスパッタでクリーニングした Pd 基板表面に大気中で NH_3 を吸着させ、その表面を XPS で観察した。その結果表面に吸着した NH_3 の多くは解離して NH となり、分子状の NH_3 と共存していることが分かった (図 1a)。これは酸素が存在する条件下で Pd 表面の NH_3 は解離するとして以前の報告と一致している。この表面に、超高真空下 H_2 だけを室温で吹き付けると、 NH_3 、 NH どちらの化学種の表面濃度も減少することが分かった (図 1a~d)。 NH_3 については、表面で H_2 が解離して生成した H によって置換されることによって脱離するものと考えられる。一方、 NH に関してはその初期脱離速度が NH_3 のそれよりも大きいことが分かった。これは NH と H との会合で生成した NH_3 の脱離機構がもともと吸着していた NH_3 の脱離機構とは異なっていることを示唆している。可能な脱離機構としては NH と H が反応して NH_3 が生成する時の生成熱が脱離エネルギーに変換される「会合脱離」が考えられる。

(3) NH 吸着表面における N_2 の活性化と反応
上記 (2) の実験において Pd 表面に N_2 と H_2 の混合ガスを吹き付けると表面の NH_3 濃度が

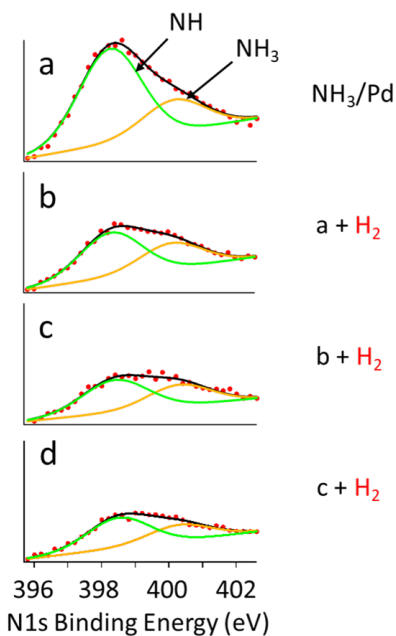


図1 Pd表面に吸着させたNH₃のN1s領域XPSスペクトル。(a) as-deposited、(b)、(c)、(d) : (a)にH₂(2x10⁻⁵Torr)を常温で15分間順次吹き付けた後のXPSスペクトル。

増加するのが観測された。以前の研究でPd清浄表面には吸着しないN₂がNの吸着したPd表面には吸着するようになることが報告されているが、実験に用いた表面にはN原子は存在していない。従ってこの結果は、NHの吸着したPd表面でもN₂が吸着・活性化されることを示している。

(4) H₂O 吸着 Pd 表面における N₂ の活性化と反応

O原子の吸着したPd表面にH₂Oが吸着するとH₂OのH原子が表面O原子に引き抜かれ、表面に2個のOH分子が生成することが知られている。したがって、N₂とH₂Oの反応が起きるためにはこのような水酸基の存在する表面上でN₂が活性化されることが必要である。そこでこれを確かめるための実験を行った。試料としては表面が自然酸化された多結晶Pd基板を用いた。この試料をガラス製の反応容器中でN₂およびN₂+H₂の雰囲気中で100・1時間の加熱処理を施した。処理した試料を超高真空装置に移し、X線光電子分光法(XPS)を用いてN1s領域のスペクトルを測定した。

XPS測定により加熱処理前のPd表面は酸化されており、微量のNH、NH₃が吸着していることが分かった。酸化Pd表面をH₂Oに曝露すると表面のO原子にH₂OのHが引き抜かれ、OHが生成する。一方、同じ表面をH₂に曝露した場合は低温においてもH₂が解離し、OHさらにはH₂Oが生成する。従って、酸化されたPd表面をH₂に曝露することにより、PdをH₂Oに曝露したのと同様の表面を作製できる。

上記のPd試料をN₂のみの雰囲気中で加熱処理したところ、表面NH₃の強度が~15%減少するのが観測された。これはNH₃が熱脱離し

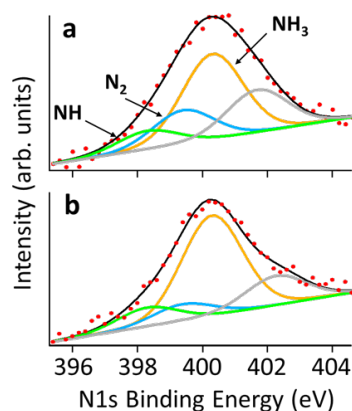


図2 (a)N₂、NH、NH₃の吸着したPd基板をH₂雰囲気中100°Cで1時間加熱処理した後のN1s領域XPSスペクトル。(b)(a)の基板をさらにN₂+H₂雰囲気中100°Cで1時間加熱処理した後のスペクトル。

たことを示している。一方、N₂+H₂の雰囲気中で同様の加熱処理を行うと、NH₃の強度が増大することが分かった(図2a b)。これは表面からNH₃が熱脱離したことによる減少分よりも新たに生成したNH₃の量が大きいため生じた結果と考えることができる。表面のNHもHと反応してNH₃となるが、加熱処理前のNH量は少なく、その強度変化だけではNH₃吸着量が変化しないことは説明できない。従ってこの結果はN₂が表面のHと反応してNH₃に変換されたことを示している。すなわち、N₂はOHやH₂Oの存在するPd表面でも活性化され、Hと反応する。また、100程度の温度でN₂が酸化Pd表面で解離することは考えにくく、N₂は分子のまま活性化され反応していると考えられる。

(5) 担持PdクラスターへのNH₃吸着
 科研費で作製した赤外分光セルを用いて、シリカ(SiO₂)微粒子に担持したPdクラスター(サイズ~10nm)上のNH₃の検出を試みた。実験ではPd担持SiO₂微粒子をディスク状に成形し、それをNH₃に曝露させた後、手持ちの赤外分光計による測定を行った。NH₃に特有なN-H振動の検出を試みたが、目的の振動は観測することができなかった。一方、XPS測定によってNH₃がPdクラスターに吸着していることが確認されたので、赤外分光の結果は赤外の吸収強度が弱いためであると考えられる。

(6) Pd表面へのN₂吸着構造
 Pd表面へのN₂吸着の安定構造を第一原理計算によって調べた。その結果、Pd(100)表面にはdi-型ではなく、通常のon-topで吸着する方が安定であることが分かった。

(7) 遷移金属クラスター構造によるN₂の活性化とH₂Oとの反応によるN₂Oの生成
 N₂とH₂Oとの反応によるN₂O、NH₃の生成を再

確認するために、以前実験を行った気相タングステンナノクラスターによる常温での N_2 の活性化と、その H_2O との反応のデータ（反応の時間変化とそのクラスターサイズ依存性）を再検討した。これによりナノクラスター構造による N_2 活性化と、 H_2O との常温での反応による N_2O 生成が確かに起こることを確認した。この成果を国際学術誌に発表した。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 1 件)

菅原孝一、山口渡、下位幸弘、村上純一、
Activation of N_2 by isolated tungsten nanoclusters at room temperature, Chemical Physics Letters、査読有、vol.667、2016、pp.267-271
DOI : 10.1016/j.cplett.2016.11.001

〔学会発表〕(計 4 件)

村上純一、阪東恭子、下位幸弘、二又政之、パラジウム表面における窒素還元反応、第 11 回分子科学討論会、2017 年

村上純一、Low-temperature formation of NH_3 from N_2 , mediated by small transition-metal clusters、OIST workshop "Nanoclusters Synthesis, Characterization and Potential Applications" (招待講演)(国際学会)、2016 年

村上純一、二又政之、阪東恭子、吉村和記、Low-temperature reduction of N_2 with H_2 on palladium surfaces、Pacifichem2015 (2015 環太平洋化学国際会議)、2015 年

村上純一、二又政之、阪東恭子、吉村和記、パラジウム表面への窒素吸着と還元、第 9 回分子科学討論会、2015 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：

権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村上純一 (MURAKAMI, Junichi)
埼玉大学・大学院理工学研究科・客員教授
研究者番号：00157752

(2) 研究分担者

二又政之 (FUTAMATA, Masayuki)
埼玉大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：20344161

阪東恭子 (BANDO, kyoko)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員
研究者番号：50357828

下位幸弘 (SHIMOI, Yukihiro)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能材料コンピュータショナルデザイン研究センター
研究者番号：70357226

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()