

令和元年6月17日現在

機関番号：84431

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07423

研究課題名（和文）電子供与性を付与した固体触媒によるアンモニア分解反応

研究課題名（英文）Ammonia decomposition reaction on electron-donating catalysts

研究代表者

永廣 卓哉（EHIRO, Takuya）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・研究員

研究者番号：70806778

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではアンモニア分解反応のためのCoMo系触媒の活性改善のため、担体へのリン酸カルシウム添加およびMgO修飾を行った。少量のリン酸カルシウムを助触媒として添加することで担体の比表面積は低下したが、マイクロ細孔容積および触媒活性は増大した。さらに、担体にMgOを修飾することでCoMo系触媒の活性は向上した。また、MgOの導入法は活性向上効果に影響を及ぼし、含浸法と比較するとワンポット合成法によりMgOを修飾することで高い触媒活性が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、担体へのリン酸カルシウムの添加およびMgO修飾によりCoMo系触媒の活性が高められた。そのため、アンモニア分解による水素製造に役立つ高活性な非貴金属系触媒の開発に資する知見が得られた。これまでのところ、リン酸カルシウムは助触媒としてほとんど検討されておらず、得られた知見は学術的にも興味深い。また、リン酸カルシウムは経済性、安全性および熱的安定性が高く、比較的高温下での化学反応のための触媒開発へも応用展開できる。

研究成果の概要（英文）：In this work, calcium phosphate and magnesium oxide were added to supports of the CoMo-based catalyst for ammonia decomposition reaction to improve the catalytic activity. By adding small amounts of calcium phosphate as a promoter, the surface area of the support was decreased while the micropore volume and the catalytic activity of the catalyst were increased. Also, the catalytic activity was improved by modifying the support with magnesium oxide. The modification methods with magnesium oxide affected the improvement of the catalytic activity. Compared with the impregnation method, a higher catalytic activity was obtained by modifying the support with magnesium oxide in the one-pot synthesis.

研究分野：触媒化学

キーワード：水素 水素キャリア アンモニア メソポーラスシリカ ヒドロキシアパタイト ワンポット合成 酸化マグネシウム

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素の高密度化には高圧あるいは極低温を要するため、その貯蔵・輸送コストが水素エネルギー普及の障壁となっている。したがって、水素を広範囲に利用するためには、水素の貯蔵性および輸送性を高める媒体(水素キャリア)を活用する必要がある。これまでに種々の物質が水素キャリアとして検討されてきた。その中で、アンモニアは穏和な条件で液化し、高いエネルギー密度を有する。さらに、アンモニアの大気中での燃焼範囲は狭く、大量製造かつ大量輸送のためのインフラがすでに整備されていることから、多くの研究開発が活発に進められている。そこで、本研究ではアンモニアを将来的な水素キャリアとして想定した。

なお、水素製造用アンモニア分解反応に用いる高活性触媒として Ru 系触媒が知られているが、希少で高価な Ru を使用する触媒は大規模利用に不向きである。そのため、高活性で安価な非貴金属系触媒の開発が、アンモニア由来水素を社会実装するための大きな鍵となっている。なお、単一の非貴金属を活性種とする従来触媒については多くの研究報告がなされているが、単元系の非貴金属触媒では高活性を達成することは容易ではなかった。その中でも、近年 2 種類の非貴金属の複合化が非貴金属系触媒を高活性化する有望な手法として注目されていた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、高活性な非貴金属系触媒として期待されている CoMo 系触媒の活性をさらに高めることである。ここでは、CoMo 系触媒の活性を向上するための手法として(1) 助触媒の添加、(2) 触媒担体への固体塩基性付与を検討した。なお、触媒活性とともに細孔特性などの物性も評価し、とくに、触媒調製過程が及ぼす活性および物性への影響の解明も目指した。

### 3. 研究の方法

主な触媒担体として細孔径の異なる 2 種類のメソポーラスシリカ (MCM-41 および SBA-15) を用いた。MCM-41 および SBA-15 においてメソ細孔を形成するため、鋳型としてセチルトリメチルアンモニウムブロミド、ポリ(エチレングリコール)-block-ポリ(プロピレングリコール)-block-ポリ(エチレングリコール)をそれぞれ用いた。いずれの触媒担体の調製においてもシリカ源としてテトラエトキシシランを用い、脱水縮合により白色沈殿物を得た。得られた白色沈殿物を乾燥し、大気中で焼成することで MCM-41 および SBA-15 を調製した。

また、本研究で用いる助触媒としてリン酸カルシウムを検討した。硝酸カルシウムおよび五酸化ニリンが溶解したエタノール溶液に触媒担体を投入し、溶媒除去、乾燥および焼成を行い、リン酸カルシウムの添加を試みた。本段階で得られた材料を CaP/MCM-41 と表記する。その後、含浸法により Co および Mo を担持し、大気中での焼成により CoMo 系触媒 (CoMo/CaP/MCM-41) を得た。

一方、触媒担体への塩基性を付与するため、SBA-15 に塩基性物質 (MgO) をワンポットで修飾した。また、比較用試料として SBA-15 に含浸法により MgO を担持した試料も調製した。続いて Co および Mo を含浸法により担持し、CoMo/MgO/SBA-15 を得た。

いずれの触媒も Co および Mo が等モル、合計で 5 wt% となるように調整した。また、0.4 g の触媒を固定床通式反応器に充填し、40 mL/min のアンモニアを流通させ、触媒活性を評価した。なお、923 K で 1 時間、アンモニアによる窒化処理を行った後、各触媒の活性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 助触媒の添加

リン酸カルシウムを上述のゾルゲル法により添加すると、窒素吸脱着等温線は IV 型 (MCM-41) から I 型 (1 wt% CaP/MCM-41 および 10 wt% CaP/MCM-41) へと変化した[図 1 (a)]。リン酸カルシウムの添加量の増加に伴い、MCM-41 の比表面積が低下した一方で、マイクロ細孔容積は増大した[図 1 (b)]。そのため、リン酸カルシウムを添加する過程で細孔径が小さくなることが明らかとなった。これは MCM-41 のメソ細孔に前駆体ゾルが導入され、細孔内にリン酸カルシウムが担持されたことが主な要因であると思われる。

走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察された MCM-41 粒子は不定形であったが、リン酸カルシウムを添加すると MCM-41 粒子の外表面にロッド状粒子が観察された(図 2)。また、リン酸カルシウム添加量が増大するにつれて、より多くのロッド状粒子が見られた。なお、ヒドロキシアパタイト (HAp) は六方晶系であり、ロッド状粒子としても

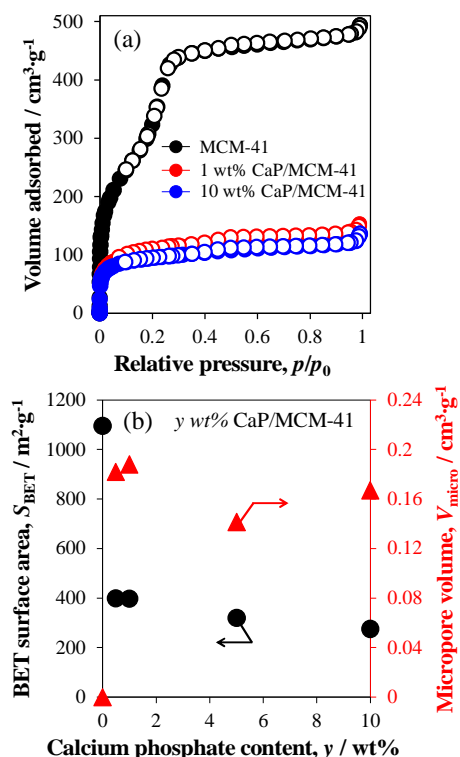


図 1 各試料の(a)窒素吸脱着等温線、(b)比表面積およびマイクロ細孔容積

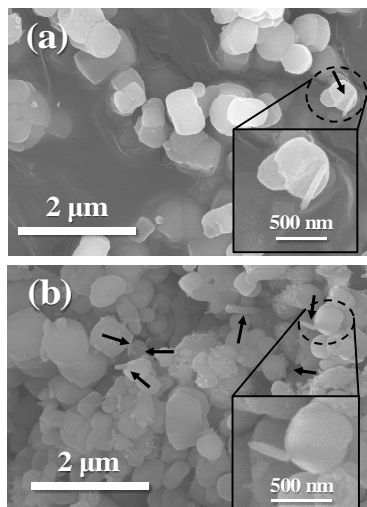


図2 (a) 1 wt% CaP/MCM-41 および (b) 10 wt% CaP/MCM-41 の SEM 像

■ CoMo/MCM-41                      ■ CoMo/0.5 wt% CaP/MCM-41  
 ■ CoMo/1 wt% CaP/MCM-41        ■ CoMo/5 wt% CaP/MCM-41  
 ■ CoMo/10 wt% CaP/MCM-41

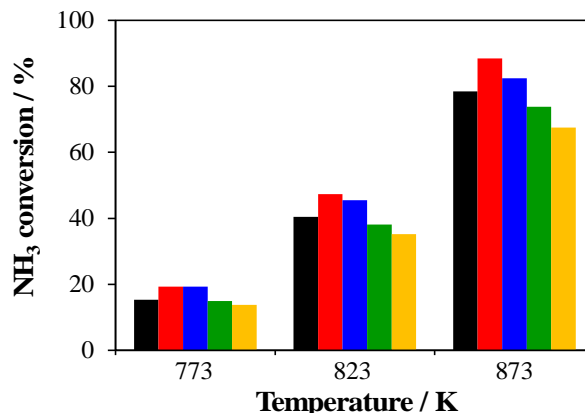


図3 リン酸カルシウムの添加が及ぼすアンモニア分解活性への影響

知られている。また、X線回折分析(XRD)などによる物性評価結果からもSEMにより観察されたロッド状粒子はHApであると考えられた。したがって、とくに比較的多量のリン酸カルシウム添加量において、細孔内に加えてMCM-41粒子の外表面でもHApが生成することが示唆された。

次に、反応温度ごとの触媒活性を図3に示す。アンモニア分解反応は吸熱的であるため、反応温度の高温化に伴いアンモニア転化率が上昇した。また、リン酸カルシウムの添加量はアンモニア転化率に影響し、MCM-41に対して0.5 wt%および1 wt%のリン酸カルシウムを添加することで触媒活性が向上した。873 Kにおける触媒活性を比較すると、0.5 wt%のリン酸カルシウムをMCM-41に添加することでCoMo/MCM-41のアンモニア転化率は12.6%上昇した。なお、少量のリン酸カルシウムの添加によりアンモニア分解活性が上昇した要因として、細孔構造の変化およびリン酸カルシウムの電子供与性が考えられる。図1に示したようにリン酸カルシウムの添加によりMCM-41のマイクロ細孔容積は増加した。ここで、別途調製したマイクロポラスシリカを触媒担体とした場合、比表面積(238 m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>)が低いにもかかわらず、CoMo/MCM-41よりも高い触媒活性が得られた。そのため、本研究で検討した反応条件下ではアンモニア分解の反応場としてマイクロ孔が適している可能性がある。

また、上述のとおり、触媒担体に添加したリン酸カルシウムの主な結晶構造はHApであると推察される。アンモニア分解反応のような高温条件下では、HApに格子欠陥が生成し、そこにフリーラジカルが捕捉されることが報告されている<sup>Ref.</sup>。高温下においてHAp上でフリーラジカルが生成すると大気中の酸素がフリーラジカルにより活性化され、有機物の酸化分解が促進される。本研究では、空気流通下でのカーボンブラックの完全酸化および酸化分解温度の低温化がHApにより促進されることが熱重量示差熱分析により確認できた。また、多くのアンモニア分解触媒において活性種の電子密度の向上により触媒活性が上昇する。したがって、リン酸カルシウムの添加により、アンモニア転化率が上昇した要因として、高温下でHAp上にフリーラジカルが生成し、活性種への電子供与に寄与したことも考えられる。

一方、5 wt%以上のリン酸カルシウムの添加では、CoMo/MCM-41のアンモニア分解活性は低下した。図1に示したように10 wt%のリン酸カルシウムの添加により比表面積が低下している。また、X線光電子分光分析の結果から、10 wt%のリン酸カルシウムの添加によりCoおよびMoの複合化が部分的に阻害されたことが示唆された。これらの物理的および化学的特性の変化がHApの電子供与性に起因する助触媒効果を上回り、アンモニア転化率の低下に寄与したと考えられる。

(2) 触媒担体への固体塩基性付与

リン酸カルシウムの添加に加え、触媒担体への固体塩基性の付与によるCoMo/SBA-15の活性向上も試みた。まず、CoMoとともに触媒担体であるSBA-15をアンモニアにより窒化し、SBA-15への固体塩基性の向上を図った。SBA-15の窒化処理温度として973 K以上を検討したが、本研究ではSBA-15の窒化による活性向上効果よりも窒化条件下での活性種のシンタリングによる影響が大きく、活性向上を達成することは

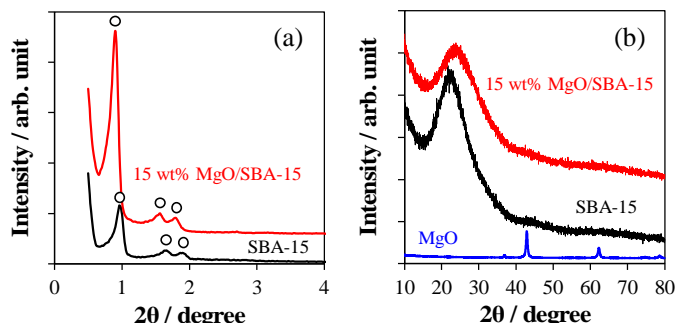


図4 (a)低角側および(b)高角側のXRDパターン

きなかった。そこで、ワンポット合成法により塩基性物質である MgO を SBA-15 に修飾し、触媒の高活性化を目指した。

図 4 (a)に示すように SBA-15 にはヘキサゴナルに規則配列したメソ細孔に起因するピーク群が見られた。このピーク群はワンポット合成法により 15 wt% の MgO を修飾した後にも確認された。したがって、ワンポット合成法による MgO 修飾では規則的なメソ細孔の形成が阻害されないことが明らかとなった。なお、MgO の修飾によりメソ細孔由来のピークはそれぞれ低角側へシフトした。本研究では Mg 源として酢酸マグネシウム四水和物を使用しており、酢酸イオンが鋳型として使用したブロックコポリマーの親水性部周辺の水和水を引き抜き、得られる担体の細孔構造が変化したと考えられる。また、高角側の XRD パターンにはアモルファスシリカに由来するピーク以外に Mg 種由来のピークが見られず、修飾した MgO の分散担持状態が示唆された。

また、修飾した MgO の化学的狀態を推察するため、フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) を用いた。SBA-15 では  $1050\text{ cm}^{-1}$  付近に Si-O-Si 逆対称伸縮振動に起因する吸収が見られた[図 5 (b) - (d)]。このピークは MgO の修飾により低波数側へシフトした。また、そのシフト幅はワンポット合成法を用いた場合の方が含浸法を用いた場合よりも大きかった。したがって、ワンポット合成法では調製に用いた Mg 種の一部が SBA-15 のシリカ骨格に導入されることが示唆された。また、MgO [図 5 (a)]の吸収ピーク位置である  $370\text{ cm}^{-1}$  付近の波数領域において 15 wt% MgO/SBA-15 [図 5 (c)および(d)]のピークのブロード化が確認できたことから SBA-15 中に MgO が存在すると考えられた。

表 1 に 723 K における各触媒のアンモニア分解活性を示す。表 1 から、MgO の導入法により触媒活性が異なり、ワンポット合成法により MgO 修飾することでより高い触媒活性が達成されたことがわかる。これは上述の Mg 種の化学的狀態や比表面積の差異に起因すると考えられる。ただし、本研究で見られた水素生成速度の向上は十分とは言えず、その一因として活性種の粒子サイズの増大が考えられる。

上述のとおり、(1) 助触媒の添加、(2) 触媒担体への固体塩基性付与により CoMo 系触媒の活性を高めることができた。また、これまで助触媒としてほとんど検討されなかったリン酸カルシウムによる活性向上効果が明

らかとなった。したがって、アンモニア分解反応に限らず、高温下での種々の化学反応において、安価なリン酸カルシウムを助触媒として利用できることがわかった。また、簡便なワンポット合成法により塩基性複合材料を調製でき、アンモニア分解用触媒担体として利用できることが明らかとなった。本法により得られる塩基性複合材料は、触媒、触媒担体、吸着剤および薬剤キャリアなどへの応用展開が見込まれる。

#### < 引用文献 >

H. Nishikawa, T. Oka, N. Asai, H. Simomichi, T. Shirai and M. Fuji, Oxidative decomposition of volatile organic compounds using thermally-excited activity of hydroxyapatite, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 2012, 5370 - 5374

#### 5 . 主な発表論文等

[学会発表](計 4 件)

永廣 卓哉、片桐 一彰、MgO 修飾 SBA-15 のワンポット合成およびアンモニア分解用触媒担体への利用、化学工学会第 84 年会、2019 年

永廣 卓哉、片桐 一彰、新規助触媒を用いたアンモニア分解反応用固体触媒の開発、大阪産業技術研究所 ORIST 技術シーズ・成果発表会 2018、2018 年

永廣 卓哉、片桐 一彰、アンモニア分解触媒へのリン酸カルシウムの添加効果、第 27 回無機リン化学討論会、2018 年

永廣 卓哉、片桐 一彰、ヒドロキシアパタイトの添加が及ぼす固体触媒のアンモニア分解活性への影響、化学工学会第 83 年会、2018 年

[その他]

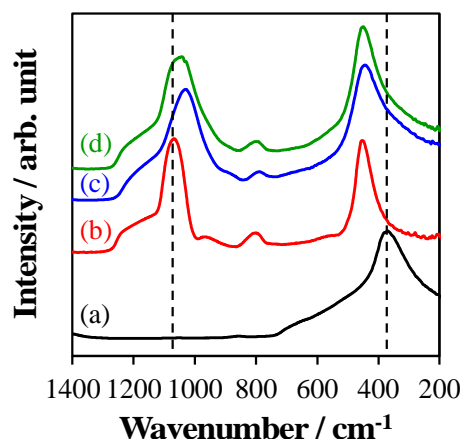


図 5 (a) MgO、(b) SBA-15、(c) 15 wt% MgO/SBA-15 (ワンポット合成法) および (d) 15 wt% MgO/SBA-15 (含浸法) の FT-IR スペクトル

表 1 各触媒の 723 K における水素生成速度

Catalyst	H <sub>2</sub> formation rate / mol <sub>H<sub>2</sub></sub> · mol <sub>metal</sub> <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>
CoMo/SBA-15	166
CoMo/15 wt% MgO/SBA-15 (One-pot synthesis)	185
CoMo/15 wt% MgO/SBA-15 (Impregnation)	168

新聞記事見出し：水素・金属耐食性がテーマ 大阪産技研が成果発表、溶接ニュース、1月15日号、p.4、2019年

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

研究代表者氏名：永廣 卓哉

ローマ字氏名：(EHIRO, Takuya)

所属研究機関名：地方独立行政法人大阪産業技術研究所

部局名：和泉センター

職名：研究員

研究者番号(8桁): 70806778

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。