

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05584

研究課題名（和文）高表面積ペロブスカイト型酸化物の創製とそのアンモニア分解触媒への応用

研究課題名（英文）Development of high-surface-area perovskite-type oxides for ammonia decomposition catalysts

研究代表者

室山 広樹（Muroyama, Hiroki）

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号：40542105

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>以上の表面積を有するペロブスカイト型酸化物を合成し、Ni触媒の担体としての利用を目指した。担体であるBaTiO<sub>3</sub>と触媒となるNi種のコロイド化およびゲル化によって、約200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>のBaTiO<sub>3</sub>担持Ni触媒を調製した。本触媒は、従来の方法で調製した触媒に比べ、低温域で高いアンモニア分解活性を示した。一方、高温域では凝集により、Ni粒子がアンモニアと接触できなくなった結果、転化率の伸びが抑制された。また、触媒調製過程でBaTiO<sub>3</sub>からBa成分が溶出していることが確認された。調製法の改良により、これらの課題を解決することで、更なる触媒活性の向上が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、従来の方法では調製困難であった高表面積を有するペロブスカイト型酸化物担持Ni触媒を調製した。これまで高表面積な酸化物材料はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>、ゼオライトなどに限られていたが、ペロブスカイト型酸化物などの複合酸化物にまで拡張できれば、様々な反応を促進する触媒材料の開発につながる。その結果、化学物質の合成における省エネルギー・省資源化の達成だけでなく、複合酸化物の調製方法の新しい展開も期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to synthesize perovskite-type oxides with more than 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> of surface area and apply them as supports for Ni catalysts. BaTiO<sub>3</sub>-supported Ni catalysts with ca. 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> were prepared via the formations of colloid and gel of BaTiO<sub>3</sub> and Ni species. The prepared catalysts showed higher ammonia decomposition activity in the low temperature range compared with the catalyst prepared by the conventional method. On the other hand, the agglomeration of catalysts prevented Ni particles from exposure to supplied ammonia, resulting in the suppression of the enhancement of NH<sub>3</sub> conversion at high temperatures. In addition, an elution of the Ba component from BaTiO<sub>3</sub> during the preparation process was confirmed. Improvements of the preparation method would resolve these issues.

研究分野：触媒化学

キーワード：ペロブスカイト型酸化物 ナノ粒子 アンモニア分解

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

不均一系触媒において、触媒材料上に多くの反応活性点を広く分布させると反応速度が向上するだけでなく、材料の省資源化にもつながる。そのためには材料の高表面積化が重要である。酸化物の中では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{SiO}_2$ 、ゼオライトでは、すでに  $200\text{--}1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  以上の表面積を有する材料が合成されており、触媒材料に利用されている。一方で、金属複合酸化物では、その調製法のために高表面積化は容易ではない。特に、ペロブスカイトやスピネル構造を有する複合酸化物の表面積は数  $10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  程度であることが多い。これらの複合酸化物は、従来、固体原材料の高温焼成や、ゾル - ゲル法や錯体重合法などから調製した前駆体の高温焼成により得られる。結晶構造を形成するためには高温での焼成が必要であるため、粒子の凝集にともなう表面積の低下は避けられない。したがって、複合酸化物を触媒や触媒の担体材料として使用する場合、活性点を広く分布させることが難しいという課題がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、金属複合酸化物の中でも、炭化水素の改質・合成反応、アンモニアの分解・合成反応、電極反応へ利用されているペロブスカイト型酸化物に着目した。有機溶媒中でのナノ粒子の調製から乾燥の工程を経ることで、 $200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  以上の表面積を有するペロブスカイト型酸化物を合成し、Ni 触媒の担体としての利用を目指した。合成した高表面積を有する Ni 触媒のアンモニア分解活性を評価し、触媒の活性やその他の物性から高表面積化の有効性を明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 触媒調製

ペロブスカイト型酸化物として、主に  $\text{BaTiO}_3$  を使用した触媒を調製した。高表面積  $\text{BaTiO}_3$  担持 Ni 触媒は先行研究<sup>1,2)</sup>を参考にして  $\text{BaTiO}_3$  コロイドと  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  コロイドから調製を行った。アルゴン雰囲気グローブボックス内で金属 Ba をベンジルアルコール中  $70\text{ }^\circ\text{C}$  で攪拌し溶解させ、Ba と等モル量の  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  を混合したのち、オートクレーブ容器を用いて  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、48 h で反応させた。生成物をエタノールで洗浄後、 $0.3\text{ M}$  2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)酢酸 (MEEAA) エタノール溶液に入れ、2 h 攪拌することで表面修飾を施した。表面修飾後の  $\text{BaTiO}_3$  コロイド分散媒を *n*-ヘキサンと混合、遠心分離により洗浄し、 $\text{BaTiO}_3$  コロイドの沈殿を得た。この沈殿をエタノール中に再分散させた。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  コロイド溶液は  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  をエタノールに溶解し、アクリル酸とプロピレンオキシドを加えることで調製した。得られた溶液を乾燥させ、 $\text{BaTiO}_3$  コロイド分散媒中に再分散させた。その後、分散媒中のエタノールと同体積の水と混合し、密閉した容器内で  $80\text{ }^\circ\text{C}$  で加熱することでゲル化した。得られたゲル内の溶媒を 2-プロパノールに置換した後、超臨界乾燥を施すことで目的のエアロゲルの触媒を得た。

比較として、固相法で合成した  $\text{BaTiO}_3$  及び  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  と、上記と同様の手順でゲル化・超臨界乾燥により得た  $\text{BaTiO}_3$  のみのエアロゲルに対して、含浸法で Ni を担持させた触媒を調製した。調製した酸化物を Ni 硝酸塩水溶液に含浸させ、 $80\text{ }^\circ\text{C}$  のスチームバス上で蒸発乾固した。その後、空气中  $600\text{ }^\circ\text{C}$  で 5 h 焼成し、触媒を得た。調製した触媒を  $\text{Ni}/\text{BaTiO}_3(\text{XY})$  または  $\text{Ni}/\text{BaTi}_2\text{O}_5(\text{XY})$  と表記する。X は Ni 前駆体や担体上への Ni 種の導入方法に基づいており、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  コロイドを調製し導入した試料は C (Colloid)、含浸法で調製した試料は I (Impregnation) とする。Y は担体として用いた  $\text{BaTiO}_3$  の状態やその合成法に基づいており、エアロゲル化した  $\text{BaTiO}_3$  を用いた触媒は A (Aerogel)、固相法により調製した  $\text{BaTiO}_3$  を用いた触媒は S (Solid-phase synthesis) とする。 $\text{Ni}/\text{BaTiO}_3(\text{IS})$ 、 $(\text{IA})$  および  $\text{Ni}/\text{BaTi}_2\text{O}_5(\text{IS})$  における Ni 担持量は、含浸操作時の Ni 硝酸塩の仕込量から 10 wt.% とした。 $\text{Ni}/\text{BaTiO}_3(\text{CA})$  については Ni の担持量を求めるために、誘導結合プラズマ (ICP) 分析を行った。

#### (2) アンモニア分解活性試験・キャラクタリゼーション

アンモニア分解活性試験は固定床常圧流通式反応装置を用いて行った。還元処理は 50%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ガスで  $\text{Ni}/\text{BaTiO}_3(\text{CA})$  は  $350\text{ }^\circ\text{C}$  で 2 h、 $\text{Ni}/\text{BaTiO}_3(\text{IS})$ 、 $(\text{IA})$  および  $\text{Ni}/\text{BaTi}_2\text{O}_5(\text{IS})$  は  $600\text{ }^\circ\text{C}$  で 2 h を行った。反応試験は純  $\text{NH}_3$  ガスを空間速度  $\text{S.V.} = 9000\text{ L kg}^{-1}\text{ h}^{-1}$  で流通させ、昇温過程で  $350\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$  の温度範囲で測定した。また、 $\text{Ni}/\text{BaTiO}_3(\text{CA})$  については  $550\text{ }^\circ\text{C}$  において活性試験を実施し、耐久性を評価した。キャラクタリゼーションとして、 $\text{Ni}/\text{BaTiO}_3(\text{CA})$  に対して X 線回折 (XRD) 測定、窒素吸着測定、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察などを行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 調製した触媒の外観

図 1 に  $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}(\text{OH})_2$  コロイドのゲル化後の湿潤

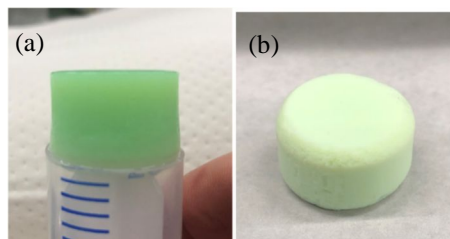


図 1  $\text{Ni}/\text{BaTiO}_3(\text{CA})$  の調製段階における (a) 湿潤ゲルと (b) エアロゲル。

ゲル、及び超臨界乾燥後のエアロゲルの写真を示す。BaTiO<sub>3</sub>のみのゲルは白色のゲルであるが、緑色のNi(OH)<sub>2</sub>によってゲル全体の色も、緑色となっている。エアロゲルはモノリシックな状態で調製された。

### (2) 触媒表面積

表 1 に窒素吸着測定により求めた触媒の比表面積を示す。エアロゲルであるNi/BaTiO<sub>3</sub>(CA)は従来の固相法による触媒

Ni/BaTiO<sub>3</sub>(IS)よりも非常に高い表面積を示しており、高表面積を有するペロブスカイト型酸化物担持Ni触媒の調製に成功した。500 °Cで還元処理を行った後でも200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>程度の表面積が維持された。一方、750 °Cまでの活性試験を経ると、表面積が著しく低下した。調製段階で高温での熱処理を施していないため、耐熱性を考慮して、利用用途や温度を選定する必要がある。

### (3) 触媒の組成分析

ICPにより、調製したBaTiO<sub>3</sub>やNi/BaTiO<sub>3</sub>(CA)の組成を分析した。Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA)中のTi/Ba比は1.92であり、1から大きく外れていることが明らかとなった。オートクレーブによる反応後のBaTiO<sub>3</sub>では、Ti/Ba=1であったのに対し、BaTiO<sub>3</sub>のみのエアロゲルでは、Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA)と同様にBa成分が定比より少なかった。したがって、BaTiO<sub>3</sub>のコロイド化の過程、及びNi(OH)<sub>2</sub>との混合の過程において、Baの割合が減少していることが明らかとなった。この原因としては、BaTiO<sub>3</sub>の表面修飾に用いたMEEAAや、Ni(OH)<sub>2</sub>のコロイド化に使用したアクリル酸といったカルボン酸が、BaTiO<sub>3</sub>のBaのみを特異的に溶解したためと考えられる。

### (4) 触媒の結晶相

図 2 にNi/BaTiO<sub>3</sub>(CA)のXRD測定結果を示す。測定は超臨界乾燥後の試料、50% H<sub>2</sub>/Ar中、500 °Cで2h還元処理を行った後の試料、活性試験後の試料に対して行った。乾燥後、及び還元処理後の試料については、BaTiO<sub>3</sub>相のピークのみが確認され、Ni種に由来するピークは検出されなかった。このことからNi種は非常に高分散な状態でBaTiO<sub>3</sub>上に存在していると考えられる。活性試験後の試料は、BaTiO<sub>3</sub>相に帰属できないピークがいくつか見られた。Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA)を900 °Cで焼成した試料からはBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の結晶相がはっきりと認められた。このことから、活性試験において750 °Cの高温を経験したことで、過剰に存在するTi成分がBaTiO<sub>3</sub>と反応しBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を形成していると考えられる。

### (5) 触媒の微構造

図 3 に50% H<sub>2</sub>/Ar中、500 °Cで2h還元処理を施したNi/BaTiO<sub>3</sub>(CA)のTEM像を示す。TEMにより5-10 nm程度の粒子が集まっている様子が観察された。高倍率で観察すると異なる格子

表 1 Ni/BaTiO<sub>3</sub>の比表面積

Sample	Condition	BET surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Ni/BaTiO <sub>3</sub> (CA)	As prepared	232
	Reduced at 500 °C	198
	After test	30.4
Ni/BaTiO <sub>3</sub> (IS)	Reduced at 500 °C	54.4
Ni/BaTiO <sub>3</sub> (IA)	Reduced at 500 °C	2.71

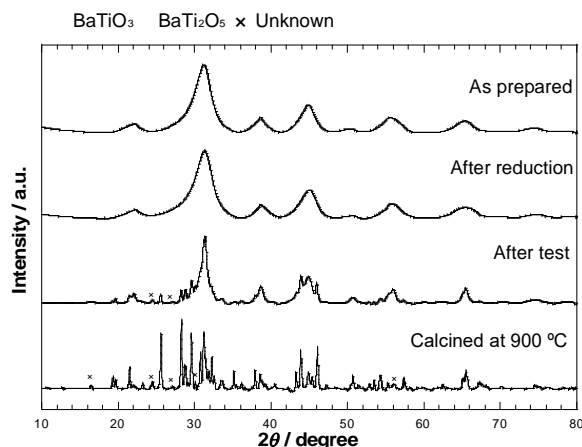


図 2 超臨界乾燥後、50% H<sub>2</sub>/Ar中500 °Cで還元処理後、活性試験後、空气中900 °Cで焼成後のNi/BaTiO<sub>3</sub>(CA)のXRDパターン。

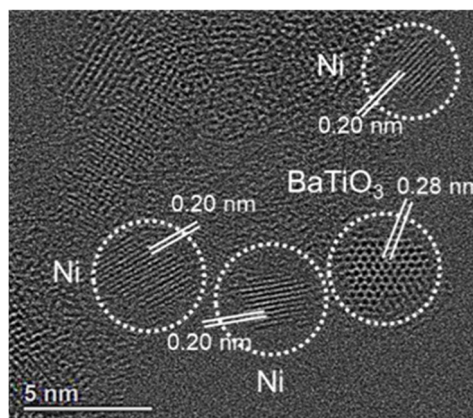
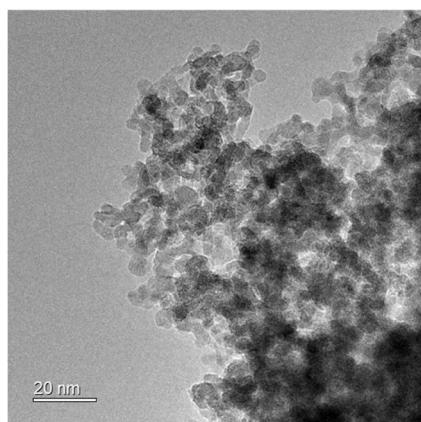


図 3 50% H<sub>2</sub>/Ar中500 °Cで還元処理後のNi/BaTiO<sub>3</sub>(CA)のTEM像。

面間隔を持つ粒子が確認され、それぞれ BaTiO<sub>3</sub> と Ni に対応することが確認された。また同試料の電子エネルギー損失分光法 (EELS) による元素マッピングから、触媒上で Ni が高分散に存在することが確認された。Ni/BaTiO<sub>3</sub>(IS)では Ni 粒子が 20–50 nm の大きさで存在していたが、Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA)では 2–5 nm と、非常に小さい粒子として高分散に担持されていることが明らかとなった。

#### (6) 触媒のアンモニア分解活性

図 4 に触媒のアンモニア分解活性試験の結果を示す。Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA)の Ni 担持量は 8.5 wt.% であった。Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA)は TEM 観察結果などで見られた Ni 粒子の高い分散性から、550 °C までの温度域において従来の方法で調製した触媒よりも高いアンモニア転化率を示した。BaTiO<sub>3</sub> エアロゲルに対して Ni の担持方法として含浸法を用いた場合、細孔内に均一に分散せず粗大な粒子として担持されることがわかっている。本研究で用いた手法では、液相中に均一に分散した BaTiO<sub>3</sub> コロイドと Ni(OH)<sub>2</sub> コロイドからゲル化を進行させることによって、Ni 粒子の高分散担持が実現できた。一方、600 °C 以上の温度域では転化率の伸びが抑制された。これは、活性試験後の試料の表面積が著しく低下した(表 1)ことと関連があり、凝集により細孔が閉じ、アンモニアと接触できる Ni 粒子の数が減少したためと考えられる。

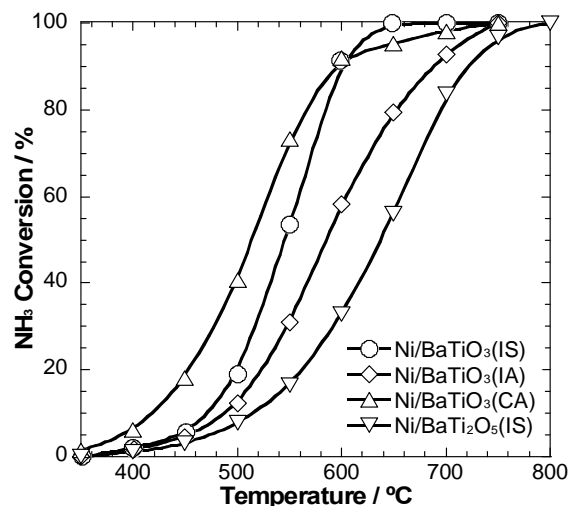


図 4 Ni/BaTiO<sub>3</sub> および Ni/BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を使用したアンモニア分解におけるアンモニア転化率。空間速度: 9000 L kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>。

#### (7) 触媒活性の耐久性

Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA)を用いてアンモニア分解活性試験を 550 °C において 55 h 実施した。同触媒の Ni 担持量は 6.4 wt.% であった。測定開始直後の転化率は 59 % であったが、すぐに活性は低下した。約 24 h 後には転化率が 22 % にまで低下し、その後は安定した。活性試験前の表面積は 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、試験後は 148 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> まで減少した。一方で、触媒の表面積は従来の触媒と比較しても十分に高い表面積であるといえる。そのため、凝集の結果として流通アンモニアガスに接触できない Ni の割合が増加していると考えられる。これは、細孔内にある Ni(OH)<sub>2</sub> 粒子が、BaTiO<sub>3</sub> の焼結の影響を受けやすいためと考えられる。焼結の影響を受けにくい粒子を増やすためには、Ni 担持量を増やす必要がある。しかし、Ni 担持量を増加した試料の調製はゲル化過程などで問題点があり、困難であった。

#### (8) Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA)調製時における Ba の溶出がアンモニア分解活性へ与える影響

Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA)は Ni/BaTiO<sub>3</sub>(IS)と比べて高いアンモニア分解活性を示した。一方で、ICP 組成分析の結果から、Ti と Ba の組成が BaTiO<sub>3</sub> の定比である 1 から大きく外れていた。アンモニア分解触媒において、担体の塩基性が活性に強く影響を及ぼす。Ni/BaTiO<sub>3</sub> 触媒では Ba の存在が触媒の塩基性の向上に寄与しているとされている<sup>3)</sup>。そのため Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA)における調製時の Ba の溶出は触媒の活性に影響を与えている可能性がある。そこで固相法で BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を調製し、含浸法で Ni を担持させた Ni/BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(IS)について、アンモニア分解活性を調べたところ、Ni/BaTiO<sub>3</sub>(IS)より非常に低い活性を示した(図 4)。この結果から、担体中の Ba 量の低下が、アンモニア分解活性に与える影響は大きいことが示唆された。Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA)では、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> という結晶状態で存在するわけではないため、単純な比較は難しいが Ba の溶出を抑えることで、さらに高い活性が期待できる。

#### < 引用文献 >

- 1) F. Rechberger *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 6823–6826 (2014).
- 2) N. Tarutani *et al.*, *Chem. Mater.*, **31**, 322–330 (2019).
- 3) K. Okura *et al.*, *RSC Adv.*, **8**, 32102–32110 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 石田晴起、室山広樹、松井敏明、江口浩一
2. 発表標題 アンモニア分解反応のための高表面積BaTiO <sub>3</sub> 担持金属触媒の開発
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石田晴起、室山広樹、松井敏明、江口浩一
2. 発表標題 高表面積BaTiO <sub>3</sub> 担持Ni触媒を用いたアンモニア分解反応
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石田晴起、室山広樹、松井敏明、江口浩一
2. 発表標題 アンモニア分解のための高表面積BaTiO <sub>3</sub> 担持Ni触媒の開発
3. 学会等名 第51回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石田晴起、室山広樹、神内直人、松井敏明、江口浩一
2. 発表標題 Ni/BaTiO <sub>3</sub> 触媒における担体の高表面積化がアンモニア分解活性に与える影響
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Ishida, H. Muroyama, N. Kamiuchi, T. Matsui, K. Eguchi
2. 発表標題 Development of Ni catalysts supported on highsurface-area BaTiO3-based material for ammonia decomposition
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------