

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18847

研究課題名（和文）MW照射によるアンモニアと酸素からの瞬時水素製造プロセスの創出とオペランド解析

研究課題名（英文）H<sub>2</sub> production from NH<sub>3</sub> and O<sub>2</sub> over supported transition metal catalysts triggered by using microwave irradiation

研究代表者

永岡 勝俊（Nagaoka, Katsutoshi）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：90381029

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：水素（エネルギー）キャリアとして期待されているアンモニアから高速で水素を製造できるアンモニアの酸化分解反応を常温から瞬時に起動するプロセスの構築について検討した。その結果、Co<sub>304</sub>/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>触媒を用い、2.45 GHzのマクロ波（MW）を10 Wで照射すると10 s程度の極短時間で、アンモニアの酸化分解反応を起動できた。MW照射は、電気炉加熱と比較して、瞬時起動、起動後の触媒活性の点でメリットがあることが分かった。さらに、Co<sub>304</sub>/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>触媒ではMW照射による起動と停止の繰り返しが可能であり、優れた触媒特性を示すことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果はカーボンフリー燃料として期待されているアンモニアと酸素から触媒にマイクロ波を照射するだけで、瞬時に水素を発生できるという斬新なものであり、学術的な意義が大きい。アンモニアは難燃性であるが、水素と混焼すると燃えやすいことが知られており、本研究の成果は燃料アンモニアの利用を拡大するものであり、世界中で利用される可能性を秘めている。その意味で社会的な意義も非常に大きいと言える。

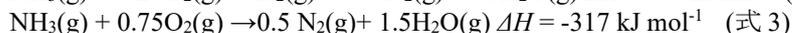
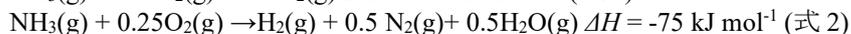
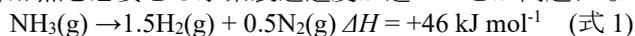
研究成果の概要（英文）：Ammonia has attracted a lot of attentions as hydrogen carrier. In this research, the catalytic process which enables rapid H<sub>2</sub> production by ammonia oxidative decomposition was investigated. We show that H<sub>2</sub> production by the reaction is triggered rapidly over Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> supported transition metal catalysts with microwave irradiation. Especially, the microwave irradiation rapidly heats Co<sub>304</sub>/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> catalyst to auto-ignition temperature of the reaction within 10 s and the reaction starts afterwards. Once the oxidative decomposition of ammonia is triggered, the reaction proceeds without any external heat input. Furthermore, the ammonia oxidative decomposition is triggered over the catalyst repeatedly for 4 cycles with the microwave irradiation. Oxygen is consumed completely and ammonia conversion more than 90 % is obtained at all cycles.

研究分野：触媒科学

キーワード：アンモニア 水素製造 マイクロ波 瞬時起動 触媒 グリーン クリーン 卑金属

### 1. 研究開始当初の背景

エネルギー（水素）キャリアとして期待されるアンモニアを分解(式 1)することによって製造した水素は小型船舶等のエンジンやボイラーでの利用が期待されるが、この反応は吸熱反応であり、始動時の触媒加熱に時間を要し水素を製造するまでに数分を要すること、反応中に常に外部加熱を必要とし水素製造速度が遅いことが問題になっている。



そこで、申請者らは反応系に少量の酸素を加え全体として発熱のアンモニア酸化分解(式 2)に着目し研究開発を行っている。その結果、Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒などが非常に高い活性を示すことを報告した。また、アンモニア燃焼 (式 3) によって発生した熱が効率よく吸熱のアンモニア分解に利用されるため、従来のアンモニア分解と比較して 10 倍以上の速度で水素を製造できた。この反応で生成した水素を小型船舶のエンジン等で利用する場合、スイッチオンから数分で反応を起動し、速やかに水素を発生する必要がある。ラボ用の電気炉でこの触媒(0.2 g)の急速加熱による反応起動を試みたが、起動までに 5 min 程度を要した。実用上は 100 g 以上の触媒を用い数分以内に起動する必要があるが、電気炉加熱は現実的ではない。ここで、電子レンジによる食品の急速加熱からヒントを得て、起動時に触媒にマイクロ波(MW)を照射し触媒のみを急速加熱すれば、瞬時起動が可能になると着想した。

### 2. 研究の目的

本研究では、MW を触媒に照射し、アンモニア酸化分解の開始温度まで急速に加熱することで、瞬時に水素製造反応を起動するという新しい発想の起動法を提案し、安価な卑金属触媒を用いたアンモニア酸化分解の瞬時起動について検討した。触媒担体としては、当研究室で Ce<sup>4+</sup>と Ce<sup>3+</sup>のレドックスにより、低温で酸素を活性化し、アンモニア燃焼開始が低温であることを報告している Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> を用いた。

### 3. 研究の方法

Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> の調製には逆均一沈殿法を用いた。この担体に、種々の卑金属を蒸発乾固法により、20 wt% 担持し、400 °C での焼成により、それぞれの塩の対イオンを除去した。

アンモニア酸化分解の瞬時起動実験では、固定床流通反応装置を用い、石英製反応管に触媒を充填した。マイクロ波の照射装置は、反応管の周囲に配置した。次に、NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/He=150/37.5/20.8 ml min<sup>-1</sup> からなる反応ガスを触媒に供給した。生成物の分析には Q-MS と TCD-GC を用いた。マイクロ波(2.45 GHz)の照射電力は 10~50 W とした。なお、触媒層中央付近の外表面温度を IR サーモグラフィにより測定した。

### 4. 研究成果

図 1 に 20 wt% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> を用い 10 W の MW を照射した常温からの起動実験での MS ピークと触媒層温度の経時変化の結果を示す。まず、反応ガスとして供給した NH<sub>3</sub> と O<sub>2</sub> のピークが見られた。触媒層の温度は、600 °C min<sup>-1</sup> で 9 s 間上昇した後、傾きが 5000 °C min<sup>-1</sup> へと大きく上昇した。このとき同時に、N<sub>2</sub> の発生と NH<sub>3</sub>、O<sub>2</sub> 濃度の減少が見られたことから、アンモニア燃焼が始まったことが分かった。18 s 後には触媒温度が一旦低下し、20 s 後から再び上昇した。一方、20 s 後から水素の発生も観測された。この結果は吸熱のアンモニア分解の進行を意味している。つまり、MW 照射を用いることで、アンモニア酸化分解が常温から瞬時に起動できることが明らかとなった。その後、触媒層の温度とガスの生成は 80 s 程度で定常状態になった。これは、発熱反応、吸熱反応、系内からの熱ロスがバランスしたことを意味している。なお、30 min 後には NH<sub>3</sub>、O<sub>2</sub> 収率はほぼ 100% となり、H<sub>2</sub>

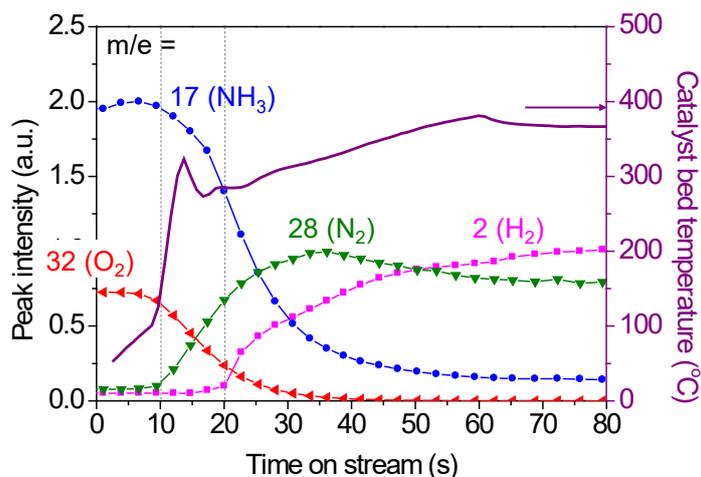


図 1. MW 照射による Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> を用いたアンモニア酸化分解の常温からの瞬時起動。

収率は 67%となった。この反応(式 2)では、アンモニアに含まれる水素原子の一部が水になるため、理論最高収率は 67%であり、量論通りに反応が進行したと言える。なお、担体として、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用い Co を担持した場合には、5 min の MW 照射を行ってもアンモニアの酸化分解を起動することができず、適切な担体を選ぶことが重要であることも明らかとなった。

次に担持金属の種類を変えて、常温からの起動実験を行った。まず、MW の出力を 10 W とした。そして、60 s 以内にアンモニアの酸化分解ができた場合には 60 s で MW の照射を止めた。なお、触媒層の温度の時間に対する傾きが急に大きくなった時点アンモニア酸化分解の開始点とみなした。5 min の MW 照射で反応が起動できなかった場合には、触媒を常温まで放冷した後に、30、50 W と順に出力を上げ、5 min 照射することを繰り返し、常温からの起動が可能なる MW 出力と起動までに要した時間の関係を調べ、図 2 にプロットした。その結果、Co、Cu、V、Ni、Mn では、10 W の照射でアンモニアの酸化分解の常温からの起動が可能になることが分かった。一方、Cr では、30W の出力が必要であり、Zn、Mo では 50W の出力が必要であった。つまり、Co が最も優れた常温からの起動特性を示し、10 W の MW 照射で、9 s 後に 101°Cまで加熱され、アンモニア酸化分解が瞬時に起動されることが明らかとなった。

10 W の MW でアンモニアの酸化分解が起動できた触媒について、MW 照射を止めたが、無加熱状態にもかかわらず 30 min 後まで反応が継続した。そこで、30 min 後に  $\text{NH}_3$  転化率を測定した。その結果、Co、Ni 触媒では  $\text{NH}_3$  転化率が 100%に到達した。一方、V、Mn、Cu 触媒では、アンモニア転化率は 70%以下であり、その序列は、V、Mn、Cu の順であった。なお、 $\text{O}_2$  転化率は全ての触媒で 100%であり、アンモニア燃焼は完全に進行していた。次にこの活性序列が触媒のどのような能力に起因するかを調べるために、アンモニア分解(式 1) 実験を行った。その結果、反応温度 700°Cでのアンモニア転化率の序列は、 $\text{Co}=\text{Ni}>\text{V}>\text{Cu}>\text{Mn}$  であり、凡そアンモニア酸化分解での序列と一致した。この結果は、アンモニア酸化分解では、アンモニア燃焼で発生する熱を使用して進行する吸熱のアンモニア分解を促進する触媒の能力で  $\text{NH}_3$  転化率が決まることを示している。

MW 照射と外部熱供給によるアンモニア酸化分解の起動挙動の違いを調べるために、それぞれの触媒について、MW 照射ではなく、電気炉を用いてアンモニア酸化分解の常温からの起動実験を行った。電気炉加熱の場合、昇温速度は  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  が限界であり、例えば Co 触媒で、MW 照射を行った場合の  $600^\circ\text{C min}^{-1}$  よりも非常に遅かった。MW 照射の場合は、触媒外表面温度の測定に IR サーモグラフィを用いており、実際の触媒層温度を測定できているかは疑問であるが、MW 照射の方が電気炉加熱よりも低温で反応を起動できていることが示唆された。さらに、反応が起動され、無加熱状態で 30 min、保持した後のアンモニア転化率を比較すると、概ね MW 照射で起動した際の方が 5~20%程、高い値を示した。以上の結果から、MW 照射による反応の起動は、電気炉加熱による起動と比較して、メリットがあることが分かった。この様な差が現れた原因については現在、検討中である。

最後に、起動時、無加熱での定常反応時に最も優れた特性を示した Co 触媒について、4 サイクルまでの起動・停止実験を行った結果を図 3 に示す。ここでは、1 サイクル目

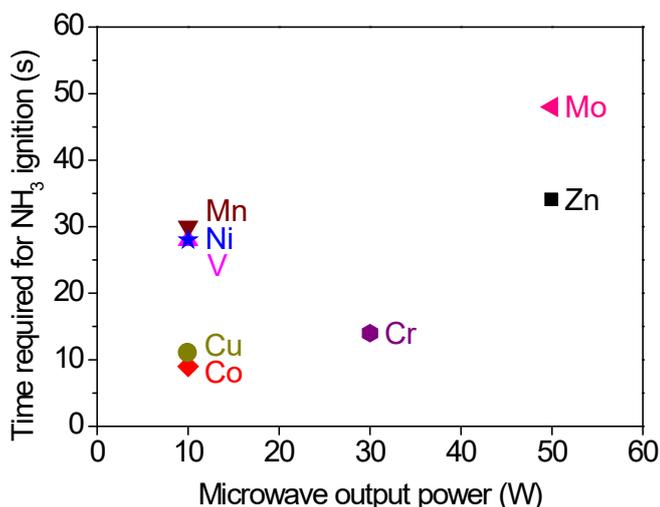


図 2. MW 照射による  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  担持卑金属触媒を用いたアンモニア酸化分解の常温からの起動実験での MW 出力と起動時間の関係。

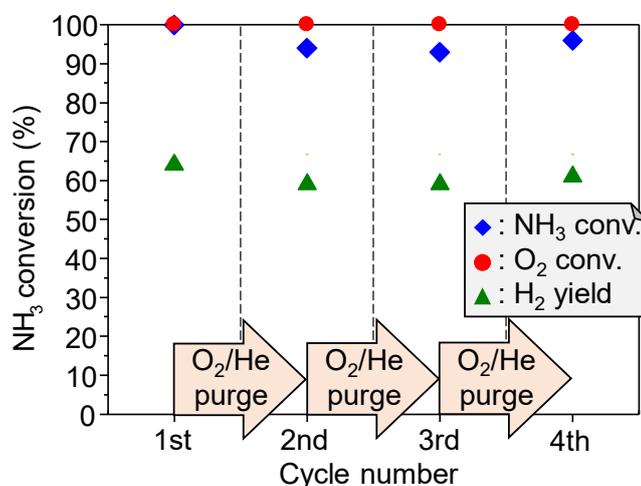


図 3. MW 照射による  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  担持卑金属触媒を用いたアンモニア酸化分解の常温からの繰り返し起動。

を起動し、無加熱で 30 min 反応を継続し、その後にガス分析を行い、反応ガス中のアンモニアの供給をストップすることで、反応を停止し、触媒を放冷した。その後、常温で再びアンモニアの供給を開始し、MW を照射し反応を起動した。このようなサイクルを 4 回繰り返したところ、 $O_2$  の転化率は常に 100%であった。一方、 $NH_3$  転化率はサイクルが進むに連れて、やや低下したものの、4 サイクル目でも 90%を維持していることが分かった。以上、安価な卑金属を用いたアンモニア酸化分解の常温からの繰り返し瞬時起動プロセスの構築に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 8件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 永岡勝俊
2. 発表標題 エネルギーキャリア " アンモニア " から水素を取り出す触媒技術
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永岡勝俊
2. 発表標題 水素の製造・利用触媒の研究開発 -アンモニアの合成・分解触媒の研究開発
3. 学会等名 ENEOS水素基金特別講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永岡勝俊
2. 発表標題 エネルギーキャリアとしてのアンモニアを合成・分解するための触媒開発
3. 学会等名 先進工学系科学研究科設立記念シンポジウム「カーボンニュートラルの早期実現に資するアンモニア利用技術」（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松永 隆宏、佐藤 勝俊、永岡 勝俊
2. 発表標題 マイクロ波照射を利用したアンモニア酸化分解の瞬時起動プロセスの開
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永岡 勝俊
2. 発表標題 エネルギーキャリア”アンモニア”から水素を取り出す触媒技術
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永岡 勝俊
2. 発表標題 水素の製造・利用触媒の研究開発 -アンモニアの合成・分解触媒の研究開発
3. 学会等名 ENEOS水素基金特別講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永岡 勝俊
2. 発表標題 エネルギーキャリアとしてのアンモニアを合成・分解するための触媒開発
3. 学会等名 先進工学系科学研究科設立記念シンポジウム「カーボンニュートラルの早期実現に資するアンモニア利用技術」（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松永 隆宏、佐藤 勝俊、永岡 勝俊
2. 発表標題 マイクロ波照射を利用したアンモニア酸化分解の瞬時起動プロセスの開発
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永岡勝俊
2. 発表標題 グリーン水素の利用に向けたアンモニア合成・分解触媒の開発
3. 学会等名 石油学会東海支部 第10回東海支部講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Katsutoshi Nagaoka
2. 発表標題 Carbon-free H2 generation from NH3 triggered at atmospheric temperature using oxide supported ruthenium catalyst
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021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
研究 分担 者	佐藤 勝俊  (Sato Katsutoshi)  (30586607)	名古屋大学・工学研究科・特任准教授    (13901)	

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
---------	---------