

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：17501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760641

研究課題名(和文) 温和な条件でアンモニア分解により水素を製造するためのバイメタル触媒の開発

研究課題名(英文) Development of catalysts for H<sub>2</sub> production by ammonia decomposition under mild reaction condition

研究代表者

永岡 勝俊 (Nagaoka, Katsutoshi)

大分大学・工学部・准教授

研究者番号：90381029

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：再生可能エネルギーを利用した水素社会の構築に資するアンモニア分解触媒の開発について検討した。塩基性の層状化合物であるハイドロタルサイトを前駆体とし、これを焼成することで高比表面積なMg-Al oxideを調製し、この担体に活性金属を担持した触媒を用いてアンモニア分解活性を調べた。その結果、5 wt%Ru/Cs<sub>2</sub>O/Mg-Al-oxideでは、SV = 3000 h<sup>-1</sup>の下、300 Kという低温で51%のアンモニア転化率が得られた。一方、RuフリーのCeO<sub>2</sub>/15wt%Ni/Mg-Al-oxideではRuには及ばないが500 Kでほぼ100%のアンモニアを分解可能であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Nowadays NH<sub>3</sub> has been regarded as one of the potential H<sub>2</sub>-storage materials. In this research, novel supported metal catalysts for producing renewable hydrogen by ammonia decomposition under mild reaction condition was developed. For that purpose, basic hydrotalcite-like compound was used as precursor for Mg-Al oxide support. It was revealed that 5 wt%Ru/Cs<sub>2</sub>O/Mg-Al-oxide converts 51% of NH<sub>3</sub> even at 300 K with a space velocity of 3000 h<sup>-1</sup>. Furthermore, Ru-free Ni catalyst, CeO<sub>2</sub>/15wt%Ni/Mg-Al-oxide, was found to exhibit almost complete conversion of NH<sub>3</sub> even at 773 K.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 触媒・資源化学プロセス

キーワード：再生可能エネルギー エネルギーキャリア 水素 アンモニア分解

1. 研究開始当初の背景

現在、環境問題、エネルギー問題の解決に向けて化石資源に依存しない風力、太陽光などの再生可能エネルギーを利用し水から水素を製造し、この水素を用いて燃料電池やエンジンで電力や動力を取り出すという水素社会の実現が切望されている。しかしながら、我が国など日照量が少ない国の場合、赤道近辺など日照量の多い地域で水素を製造し、水素を何らかの形で国内の消費地まで貯蔵・運搬することが求められる。そのための手段として水素ガスボンベ、水素吸蔵合金、有機ハイドライド、そしてアンモニアが想定されているが、この中でアンモニアは水素含有密度が 17.6%と最大であり、合成・分解の際の副生成物が窒素のみであり水素製造時に CO<sub>2</sub> を発生せず、常温において 10atm 以下で液化可能であるという特徴も持ち、最も有望な水素（エネルギー）媒体の一つであるといえる。ここで、アンモニア合成プロセスは完成された技術であり、広く産業で用いられている。そのため、アンモニアを水素媒体とした社会を実現するためには、温和な条件(低温)でアンモニアを完全に分解し水素を得る (NH<sub>3</sub> 0.5N<sub>2</sub>+1.5H<sub>2</sub>, H>0)技術の確立が重要な課題となっている。

当研究室では、これまでに Ru を強塩基性酸化物の La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> に担持した触媒が高活性であり、さらに助触媒として強塩基性のアルカリ金属酸化物を添加すると活性が大幅に向上し、従来高活性であると報告されている Cs<sub>2</sub>O/Ru/Active carbon よりも遙かに高い活性を示すことを報告しているが、起動停止プロセスで必要とされる 300-350 程度の低温活性は不十分であった。

2. 研究の目的

本研究では、上記の課題を解決し、温和な条件でアンモニアを分解し、クリーンエネルギーとして期待される水素を製造可能な安価な触媒の創成を目指した。まず、Ru、酸化物担体、助触媒の相互作用を利用し、Ru の分散度と電子状態をファインチューニングすることで低温活性に優れた高性能 Ru 触媒の開発を目的とした。さらに、Ru は安価であるが、希少な貴金属であるため、Ru と卑金属のバイメタル、あるいは Ru フリーの卑金属触媒についても検討した。

なお、塩基性の層状化合物であるハイドロタルサイト [Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>x+</sup>(A<sup>n-</sup><sub>x/n</sub>) を触媒の前駆体とし、これを焼成することで、高比表面積酸化物担体(Mg-Al oxide)を調製した。

3. 研究の方法

担体前駆体のハイドロタルサイトは以下のような沈殿法によって調製した。まず、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の混合水溶液と NaOH と Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の混合水溶液を pH が 9~11 の範囲になるように精製水に滴下し、そのまま 12 h 攪拌した。その後、沈殿物を精製水で洗浄後、

70 で乾燥した後に 700 で焼成し Mg-Al oxide を得た。

なお、Ni、Fe を担持した触媒の調製では、ハイドロタルサイト中の Mg、Al をそれぞれ Ni、Fe で置換したものをを用いた。金属の前駆体としては、いずれの元素についても硝酸塩を用いた。

Ru の担持には含浸法を用いた。Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> を THF に溶解し、担体を加えた後に 12h 攪拌し、蒸発乾固した後に 350 で He 処理しカルボニル配位子を除去した。Ru の担持量は 5wt% とした。

Cs<sub>2</sub>O、CeO<sub>2</sub> のドーブには硝酸塩を用いた。蒸発乾固後、500 での水素処理により硝酸根を除去した。

活性測定には常圧固定床流通式反応装置を用いた。H<sub>2</sub> 前処理後の活性測定は 200°C から 600°C まで 50°C ごとに行い、空間速度は 3000 h<sup>-1</sup> とした。反応ガスの分析には GC-TCD を使用した。

触媒のキャラクタリゼーションとして XRD 測定、CO 化学吸着量測を行った。

4. 研究成果

(1) Cs<sub>2</sub>O/Ru/Mg-Al oxide を用いたアンモニア分解

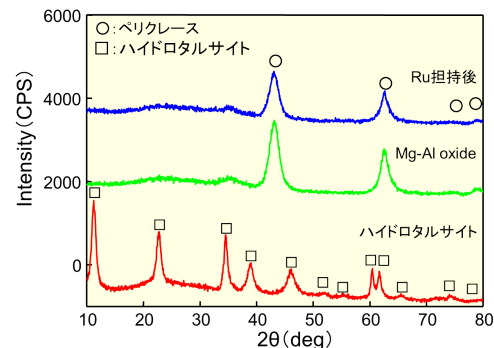


Fig. 1. 触媒のXRDパターン.

Fig. 1 に Mg/Al=3 で調製した前駆体ハイドロタルサイト、Mg-Al-oxide 5 wt%Ru/Mg-Al-oxide の調製後 XRD パターンを示す。触媒調製時の沈殿物はハイドロタルサイトであり、これを焼成することでベリクレーズ相を有する Mg-Al oxide が生成していた。また Ru 担持後に Ru のピークが観測されなかったため、Ru は担体上で高分散していることが分かった。

次に 5 wt%Ru/Mg-Al-oxide に強塩基性の Cs<sub>2</sub>O を助触媒として添加し、Cs<sub>2</sub>O の添加量が NH<sub>3</sub> 転化率の温度依存性に及ぼす影響について検討した(Fig. 2)。その結果、5 wt%Ru/Mg-Al oxide(Cs/Ru=0)の触媒活性は低く、450 以降でやっと NH<sub>3</sub> 転化率が 100%に到達することが分かった。しかし、Cs<sub>2</sub>O を添加すると触媒活性は大幅に向上した。特に Cs/Ru=5 で最も高い活性を示し、350 では転化率が 90%を超え、さらに 250 という低温でも転化率 20%程度まで到達した。この結果はこれまで当研究室で開発した他の触媒と比べて最も

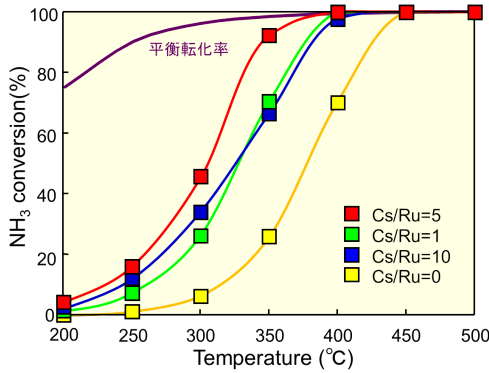


Fig. 2. Cs<sub>2</sub>O/Ru/Mg-Al oxideでの活性.

高い触媒活性を示している。次に触媒間で活性の差が顕著に見られた 350 °C での活性について、Cs/Ru に対する NH<sub>3</sub> 転化率の変化を見ると、Cs/Ru=5 まで触媒活性が向上したが、Cs/Ru=10 となると活性が低下した。

次にこのような Cs<sub>2</sub>O 添加効果が表れた原因について検討するために、CO 化学吸着量測定を行い、350 °C での TOF を算出し、Cs/Ru との関係プロットした (Fig. 3)。

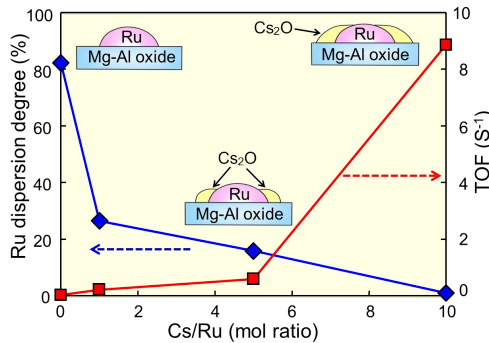


Fig. 3. Cs<sub>2</sub>O/Ru/Mg-Al oxideでのCO化学吸着量測定.

その結果、Cs/Ru=0 の Ru 分散度は 80% と非常に高い値を示したが、Cs<sub>2</sub>O の添加効果がないため TOF が低く、NH<sub>3</sub> 転化率が低かったと考察した。次に Cs<sub>2</sub>O 添加触媒では添加量の増加に伴い Ru 分散度は低下するが、TOF が高く転化率が向上した。そして Cs/Ru=10 では TOF は非常に高いが、Ru 分散度の減少が著しく、転化率が低下したと考えられる。これらのことから、Cs/Ru=5 では表面 Ru 数がある程度維持され、かつ Cs<sub>2</sub>O 添加効果による TOF の向上が非常に高く NH<sub>3</sub> 転化率が大幅に向上したことが明らかとなった。なお、Cs<sub>2</sub>O の添加により触媒活性が向上した理由は、Cs<sub>2</sub>O による Ru への電子供与と考えられ、Mg-Al oxide を担体とした場合、この効果が顕著に表れることが明らかとなった。

次に触媒活性のさらなる向上を目的とし、Cs<sub>2</sub>O 添加順の検討を行った。通常 Ru を担持後 Cs<sub>2</sub>O を添加しているが、ここでは Cs<sub>2</sub>O を添加後 Ru を担持するという順で触媒調製を行った。なお Cs/Ru=5 (mol ratio) として調製し活性測定に用いた。その結果を Fig. 4 に示す。Cs<sub>2</sub>O の添加順を変えても触媒活性は大きく変わらないものの、Cs/Ru=5 では 300

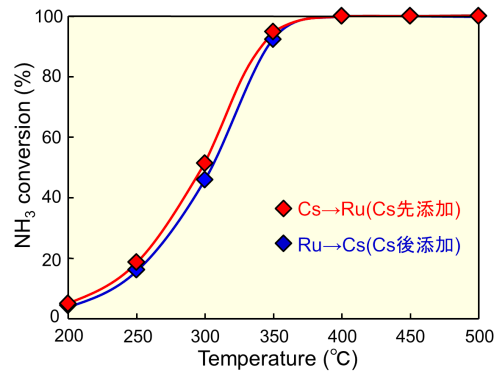


Fig. 4. Cs<sub>2</sub>O 添加順の影響 (Cs/Ru=5).

では転化率が 45% から 51% まで向上し、わずかではあるが低温での触媒活性が向上した。ここで Cs/Ru=5 の CO 化学吸着量測定による Ru 分散度、最も活性差の生じた 300 °C での TOF を求め、その結果を Table. 1 に示す。こ

Table 1. Cs<sub>2</sub>O 先添加・後添加触媒の Ru 分散度、TOF、転化率.

Catalyst	Ru dispersion (%)	TOF <sup>a</sup> (s <sup>-1</sup> )	NH <sub>3</sub> conversion <sup>a</sup> (%)
Ru→Cs (Cs 後添加)	15.9	0.3	46
Cs→Ru (Cs 先添加)	26.1	0.2	51

<sup>a</sup> at 300°C

れより、Cs<sub>2</sub>O 先添加では後添加と比べ、Ru 分散度が 1.6 倍に増加していた。これは、Cs<sub>2</sub>O 先添加によって、Ru 表面の被覆が軽減されたためだと考えられる。次に TOF を見ると 0.7 倍となった。ここで、Cs<sub>2</sub>O 先添加では物理的に Ru の下に Cs<sub>2</sub>O が存在するため、Cs<sub>2</sub>O から Ru への電子供与は下よりも上もしくは横からの方が作用しやすいことが分かった。

## (2) Cs<sub>2</sub>O/Ru/Mg-Fe oxide を用いたアンモニア分解

ここでは、三価のカチオン種である Al<sup>3+</sup> 一部を Fe<sup>3+</sup> に代えて前駆体ハイドロタルサイトを調製し、これを焼成することで Fe を高分散させた担体を調製した。以降この焼成物を Mg-Fe oxide と略する。この触媒の狙いは、水素還元時の Ru による H<sub>2</sub> のスピルオーバーにより、担体表面の FeO<sub>x</sub> を還元し Fe<sup>0</sup> とすることで担体に活性点の機能を持たせること、さらに還元された Fe<sup>0</sup> によって反応中の Ru 水素被毒を緩和することで触媒能を向上させることである。

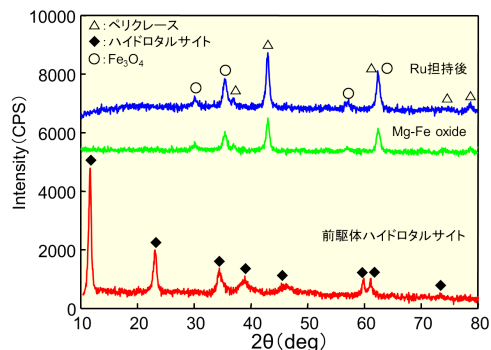


Fig. 5. Mg-Fe oxide の XRD パターン.

Fig. 5 に調製した触媒の XRD パターンを示す。まず前駆体のハイドロタルサイトでは特有の層状構造由来のピークが検出され、 $\text{Fe}^{3+}$  でハイドロタルサイト構造を形成することが分かった。次に焼成後の Mg-Fe oxide では、ペリクレス相以外に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のピークが検出された。このように Mg-Fe oxide での  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子の凝集が示唆された。ここで、 $\text{Al}^{3+}$  を用いた場合は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークは検出されていなかった。次に Ru 担持後では担体のみが検出され、Ru のピークは検出されなかった。よって担体上で Ru が高分散していることが分かった。

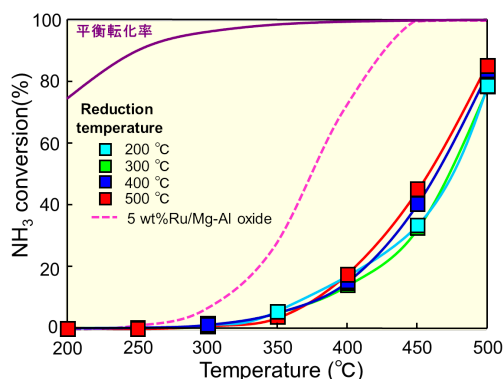


Fig. 6. Ru/Mg-Fe oxideでの活性.

次にこの触媒のアンモニア分解活性について検討した(Fig. 6)。なお、還元温度の違いが Fe の還元度や Ru-Fe の相互作用に影響を及ぼすと推測し、還元温度の影響を調べた。その結果、還元温度が上がるに連れて  $\text{NH}_3$  転化率は向上し、500 還元の触媒活性が最も高いことが分かった。しかしながら、Ru/Mg-Al oxide と比べると転化率が大きく低下するという結果となった。

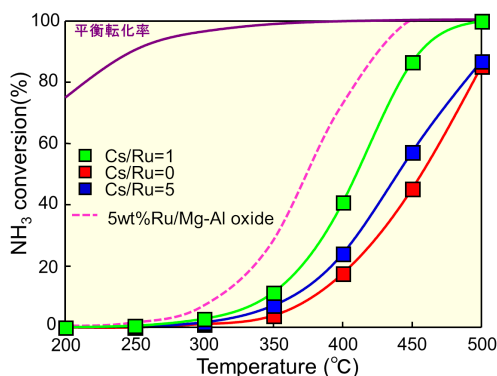


Fig. 7  $\text{Cs}_2\text{O}$ /Ru/Mg-Fe oxideの活性.

そこで、次に Ru/Mg-Fe oxide に  $\text{Cs}_2\text{O}$  を添加した触媒を調製し、活性の向上を試みた。この結果を Fig. 7 に示す。なお、Cs/Ru=1,5 (mol ratio) で調製し、還元温度は 500 とした。この図より  $\text{Cs}_2\text{O}$  添加で触媒活性は向上し、Cs/Ru=1 で最大となった。しかしながら、Ru/Mg-Al oxide と比べ  $\text{NH}_3$  転化率は低く、 $\text{Cs}_2\text{O}$  を添加しても Ru/Mg-Fe oxide は  $\text{NH}_3$  分解にそれほど高い活性を示さないことが明らかとなった。

(3) Ni/Mg-Al oxide を用いたアンモニア分解  
ここでは Ru フリーの Ni 触媒について検討した。そこで、 $\text{Mg}^{2+}$  の一部を  $\text{Ni}^{2+}$  に代えて前駆体ハイドロタルサイトを調製し、これを焼成することで 15wt% の Ni を担持した触媒を調製した。次に、種々の酸化物の添加効果について検討したところ  $\text{CeO}_2$  が最も効果的である

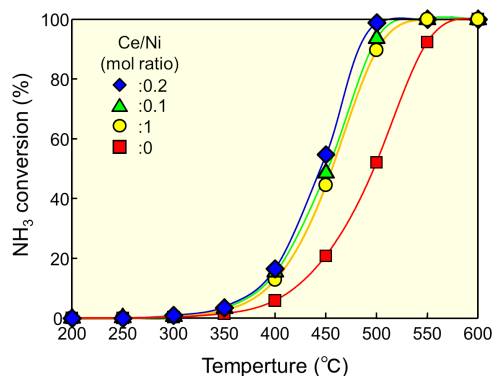


Fig. 8.  $\text{CeO}_x$ /Ni-Mg-Al oxideの活性.

ことが分かった。そこで、Fig. 8 に  $\text{CeO}_2$  の添加量が触媒活性に及ぼす影響について示す。Ni/Mg-Al oxide のアンモニア転化率は 600 度ようやく 100% に到達した。一方、この触媒に Ce/Ni=0.2 の  $\text{CeO}_2$  を添加すると、低温でのアンモニア転化率が劇的に向上し、500 という低温でほぼ 100% に到達することが明らかとなった。なお、 $\text{CeO}_2$  の添加量をさらに増やすとアンモニア転化率が低下することが分かった。

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 11 件)

永星孝明・武石優磨・本多恭子・佐藤勝俊・永岡勝俊, 酸性酸化物担持 Ru 触媒を用いたアンモニアの酸化分解による水素製造反応の常温駆動, 日本化学会第 94 春季年会, 平成 26 年 3 月 27 日~30 日, 名古屋大学

T. Eboshi, N. Abe, S. Miyahara, K. Honda, K. Sato, K. Nagaoka, INFLUENCE OF THE BASIC DOPANT ON THE ACTIVITY OF Ru/Pr6O11 FOR AMMONIA DECOMPOSITION, International Conference on Hydrogen Production-2014, 平成 26 年 2 月 3 日~5 日, 九州大学

武石優磨・永星孝明・本多恭子・永岡勝俊・佐藤勝俊, アンモニアの酸化分解による水素製造反応の常温駆動に用いる Ru 系触媒の開発, 第 33 回水素エネルギー協会大会, 平成 25 年 12 月 12 日~13 日, タワーホール船堀

武石優磨・永星孝明・本多恭子・佐藤勝俊・永岡勝俊, アンモニアの酸化分解による水素製造反応の常温駆動に用いる担持 Ru 触媒の担体効果, 第 43 回石油・石油化学討論会, 平成 25 年 11 月 14 日



～ 15 日，北九州国際会議場

武石優磨・永星孝明・本多恭子・佐藤勝俊・永岡勝俊，担持 Ru 触媒を用いたアンモニアの酸化分解による水素製造反応の常温駆動メカニズムの検討，第 112 回触媒討論会平成 25 年 9 月 18 日～20 日，秋田大学手形キャンパス

N. Abe, S. Miyahara, K. Honda, K. Sato, K. Nagaoka, Development of supported Ru catalyst for hydrogen production by ammonia decomposition, The 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis, 平成 25 年 7 月 1 日，愛知県産業労働センター

永岡勝俊・永星孝明・本多恭子・佐藤勝俊，触媒の自己発熱を利用したアンモニアの酸化分解による水素製造反応常温駆動-アンモニアの吸着熱利用-，第 111 回触媒討論会，平成 25 年 3 月 26 日，関西大学

佐藤勝俊・永星孝明・本多恭子・永岡勝俊，触媒の自己発熱を利用したアンモニア酸化分解による水素製造反応常温駆動-触媒の酸化熱利用-，第 111 回触媒討論会，平成 25 年 3 月 26 日，関西大学

永岡勝俊，水素輸送のためのアンモニア合成・分解，第 8 回触媒道場，平成 24 年 9 月 1 日，北九州ハイツ

永岡勝俊，炭化水素の改質やアンモニアの分解により水素を製造するための触媒開発，第 33 回触媒学会若手会（夏の研修会），平成 24 年 8 月 8 日，開春楼

永岡勝俊，アンモニア分解触媒の開発，第 1 回グリーンマテリアル研究会，平成 24 年 1 月 7 日，花菱ホテル

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.appc.oita-u.ac.jp/physchem/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

永岡 勝俊 (Nagaoka Katsutoshi)

大分大学・工学部・准教授

研究者番号：90381029