

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02522

研究課題名(和文) 高温水素雰囲気での酸化物の移動現象を起源とした高活性窒素還元サイト発現の学理解明

研究課題名(英文) Understanding of the formation of active N₂ reduction sites by oxide migration during high-temperature reduction

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) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)： Ru/Ba/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}のアンモニア合成速度は、酸化物担持Ru触媒のなかで世界トップクラスである。このときの活性点は、高温還元時に、担体が酸化物ナノフラクションとなりRuナノ粒子上に堆積することで形成された、強電子供与性のRuサイトであることが分かっている。
本研究では、このような活性サイトがどのようにして形成されるのかを検討した。その結果、高温還元中にBa(CO₃)₂が水素化されBa(OH)₂となる。この化合物が還元中に融解し、Ruナノ粒子表面に移動する。その後、より高温でBaOへと変化し固化することで、コア-シェル型構造となることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で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を高効率で合成できる Ru/Ba/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}触媒の活性点生成メカニズムを明らかにすることができた。この触媒は、調製が容易で、取り扱いが容易という特徴を持ち、将来の工業化が期待されているため、この成果は学術上非常に意義があると言える。さらに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、新たな産業創成につながる可能性もあるため、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)： The ammonia synthesis rate of Ru/Ba/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} is one of the highest among oxide-supported Ru catalysts reported so far. It has been found that the active site is a strongly electron-donating Ru site covered by the oxide nano-fractionations of the support and formed during high-temperature reduction.

In this study, we investigated formation mechanism of the active sites. We have revealed that Ba(CO₃)₂ is hydrogenated to Ba(OH)₂ during the reduction. Then, this compound melts and migrates to the surface of Ru nanoparticles at higher temperature. Furthermore, it is transformed to BaO and solidified at higher temperatures, resulting in a core-shell structure.

研究分野：触媒科学

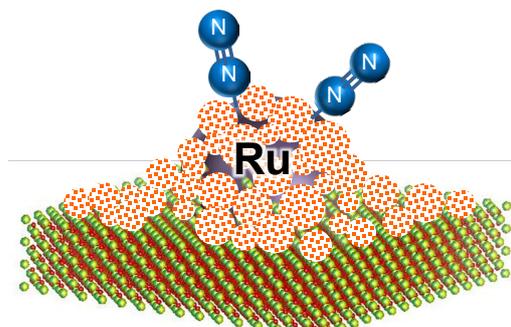
キーワード：水素 アンモニア ナノフラクション 高温還元 アルカリ土類金属 希土類 ルテニウム 固体触媒

1. 研究開始当初の背景

化石資源の枯渇や、CO₂ 排出量削減の観点から世界中で太陽光や風力といった再生可能エネルギーの利用技術に注目が集まっている。再生可能エネルギーは世界中に遍在しているため、エネルギー（水素）キャリアと呼ばれる化学物質に貯蔵し、消費地まで輸送することが提案されている。エネルギーキャリアの候補のなかで、アンモニアには、水素の貯蔵密度が高い、貯蔵・輸送に既存のインフラを利用できる、そのまま CO₂ フリーな燃料として使用できるなどの利点があり有望視されている。このアンモニアをキャリアとする再生可能エネルギー利用システムを実現するためのキーテクノロジーの一つは、再生エネルギー由来の水素に適した温和な反応条件で高効率良くアンモニアを合成できる触媒の開発である。

アンモニアの合成法としては Fe 系触媒を用いた HB 法が広く産業化されているが、再生エネルギー由来の水素利用では、1) HB 法の 1/10 以下の規模でアンモニアを合成する必要がある、2) 再生可能エネルギー由来の水素を常圧近くから加圧するために莫大な量のエネルギーを加える必要がある、3) エネルギーの供給量の変動しやすく、反応条件が一定でないため Fe 系触媒が十分な活性を発現できない、等の問題がある。一方、Ru 系触媒は低温・低圧で Fe 系触媒よりも高活性を示すが、工業利用に適した酸化物担持 Ru 触媒の活性はいまだに不十分であるという問題があった。

これに対して、申請者らは将来の工業化を念頭に、取り扱いの容易な酸化物担持 Ru 触媒に注目し、Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}、Ru/La_{0.5}Pr_{0.5}O_{1.5} や Ru/Ba/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} をアンモニア合成用触媒としては非常識なほどに高温(600~700 °C)で還元すると、高い活性が得られることを見出した。特に Ru/Ba/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} のアンモニア合成速度は、既報を含めた酸化物担持 Ru 触媒のなかで最も高い値を示した。このときの活性点は、高温還元時に、担体が酸化物ナノフラクション（ナノサイズのかげら）となり Ru ナノ粒子上に堆積することで形成された、強電子供与性の Ru サイトであることが分かっている（図 1）。しかしながら、このような活性サイトが何故、どのようにして形成されるのかは分かっていない。



■ Ba, La, Ceを含む酸化物のナノフラクション(ナノかけら)

図 1. Ru/Ba/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} (700 °C 還元後)の形態。

2. 研究の目的

本研究では、酸化物担持 Ru 触媒の中で世界最高活性を示す Ru/Ba/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} を 700 °C の高温で水素還元した際に、希土類酸化物やアルカリ土類酸化物が移動しナノフラクション（ナノサイズのかげら）として Ru ナノ粒子に堆積しアンモニア合成に活性な Ru サイトを形成する現象の学理解明を目的とする。特に、担体の組成が重要なファクターであると予想し、La₂O₃、La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}、CeO₂ 担体を対象とし、Ba の添加効果や還元温度の影響について検討した。

3. 研究の方法

触媒担体は逆均一沈殿法で調製し、700 °C 焼成した後用いた。これらの担体に蒸発乾固法で 5wt% の Ru を担持した。

アンモニア合成活性の測定には固定床流通式反応装置を用い、インコネル製反応管に触媒を充填した。前処理ガスには純 H₂ を用い、0.1 MPa、500~900 °C で 1 h 処理した。その後、300 °C まで、触媒層を降温した後に、反応ガス(H₂/N₂=3/1)に切り替え、1.0 MPa まで昇圧した。その後、300~400 °C で、順次、活性を測定した。反応出口ガスを硫酸につなぎ、その電気伝導度の変化をモニターすることで、アンモニア収率、アンモニア合成速度を測定した。

触媒のキャラクタリゼーションとして、水素の化学吸着量測定、XRD 測定を行った。HAADF-STEM 測定では、大気遮断フォルダを用いて、還元後の触媒を大気非暴露のまま測定した。

4. 研究成果

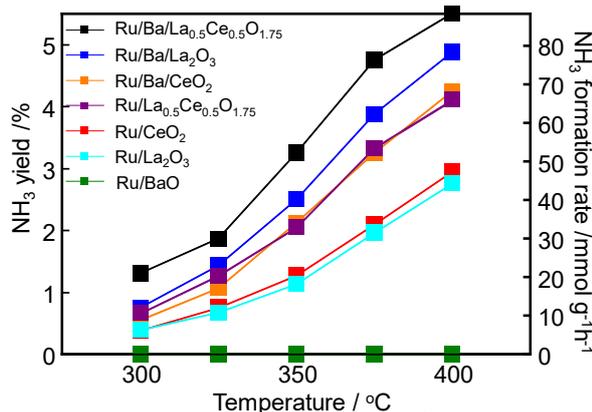


図 2. 700 °C 還元後の希土類酸化物担持 Ru 触媒での Ba 添加効果。

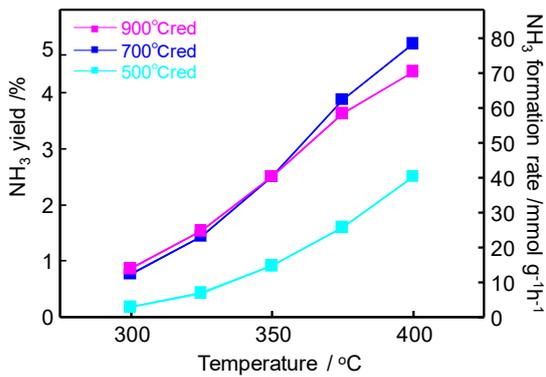


図 3. Ru/Ba/La₂O₃ での還元温度の影響。

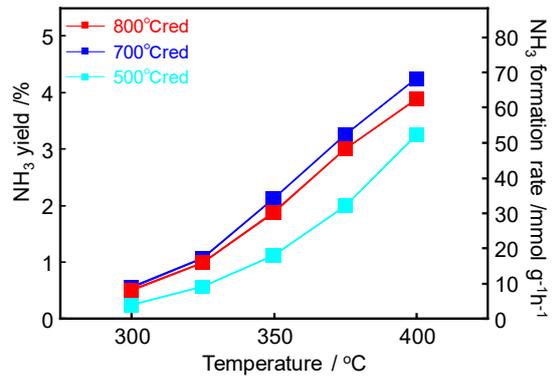


図 4. Ru/Ba/CeO₂ での還元温度の影響。

図 2 に Ru/La₂O₃、Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}、Ru/CeO₂ と、これらに BaO を添加した触媒について、700 °C 還元後の活性を示す。BaO 添加無し触媒の活性の序列は、Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} > Ru/CeO₂ > Ru/La₂O₃ であった。ここに BaO を添加すると、いずれの触媒についても大幅な活性の向上が見られた。そして、その序列は、Ru/Ba/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.7} > Ru/Ba/La₂O₃ > Ru/Ba/CeO₂ となり、BaO 添加無し触媒とは、La₂O₃ と CeO₂ の序列が逆転していた。なお、Ru/BaO は殆ど活性を示さなかった。次に、Ru/Ba/La₂O₃、Ru/Ba/CeO₂ について、還元温度の影響を調べた結果を図 3、4 に示す。既に、Ru/Ba/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} で報告していると同様に、どちらの触媒についても、還元温度を従来の 500°C から非常識なほどに高温の 700°C に上昇することで、アンモニア合成速度は大きく向上した。一方、さらに高温で還元すると、同程度の活性、あるいは活性低下が見られた。次に、700°C 還元後の触媒について、水素の化学吸着量測定を行い、350 °C、1 MPa での TOF を見積もった結果を図 5 に示す。その結果、Ru/Ba/La₂O₃ >

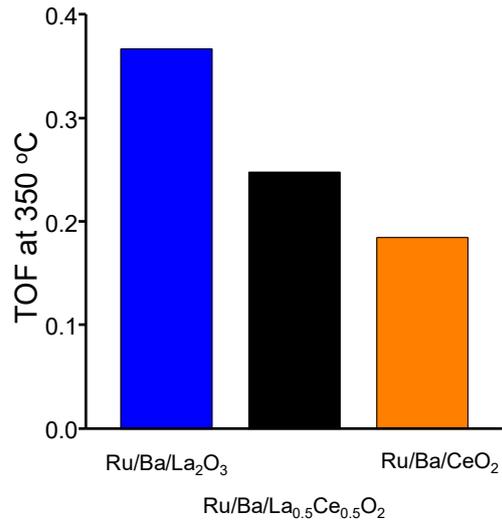


図 5. 700°C 還元後の担持 Ru 触媒での

Ru/Ba/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} > Ru/Ba/CeO₂ の順となり、Ru/Ba/La₂O₃ が最も高い値を示すことが分かった。

次に、700°C 還元後の Ru/Ba/La₂O₃、Ru/Ba/CeO₂ 触媒を大気非暴露のまま、HAADF-STEM で観察した結果を図 6、7 に示す。Ru/Ba/La₂O₃ では、これまで Ru/Ba/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} で報告したように、Ru ナノ粒子の全体をナノフラクションが覆っている様子が見られた。そこで、Ru ナノ粒子近傍の元素を EELS で分析したところ、ナノフラクション部(a)、(c)には、Ba と La が含まれていた。このことから、ナノフラクションは担体で構成されていることが分かった。一方、Ru/Ba/CeO₂ では、Ru ナノ粒子の一部だけがナノフラクションに覆われている様子が見られた。Ru ナノ粒子近傍の元素を EELS で調べたところ、ナノフラクション(a)には、Ba のみが含まれていた。一方、Ru ナノ粒子が担持

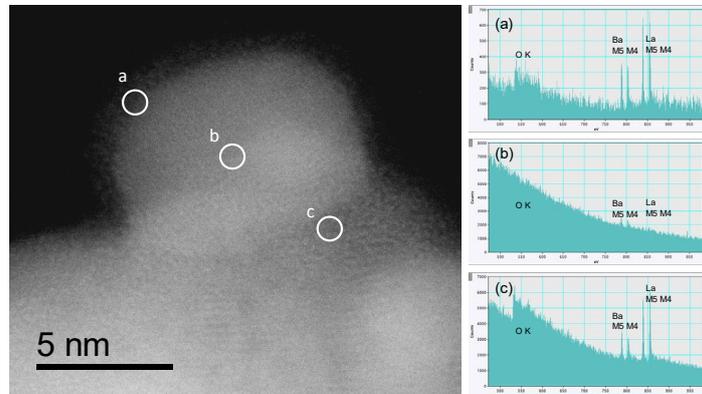


図 6. Ru/Ba/La₂O₃_700°C還元触媒の HAADF-STEM 像と EELS 分析結果。

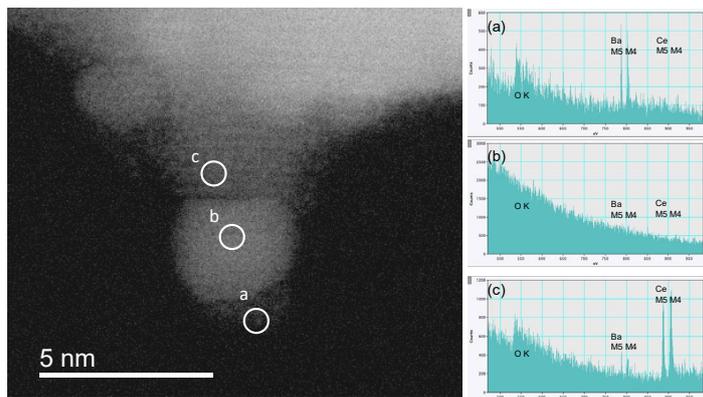


図 7. Ru/Ba/CeO₂_700°C還元触媒の HAADF-STEM 像と EELS 分析結果。

されている担体(c)には、Ba と Ce の両方が含まれていた。このように、Ru/Ba/La₂O₃、Ru/Ba/CeO₂ で大きな差異が見られた原因を明らかにするために、反応後の触媒について、XRD 測定を行った結果を図 8 に示す。その結果、Ru/Ba/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}、Ru/Ba/CeO₂ では、Ba の一部が担体と複合化した BaCeO₃ が生成していることが分かった。なお、Ba-k 吸収端の XANES 測定によっても同様の結果が得られてた。特に、Ce が大量に含まれる Ru/Ba/CeO₂ では、担体に取り込まれる Ba の割合が多いために、ナノフラクシヨンの生成が抑制されたといえる。このことにより、Ru/Ba/CeO₂ では、Ba からの電子供与効果が弱く、TOF やアンモニア合成速度が小さくなることが示唆され

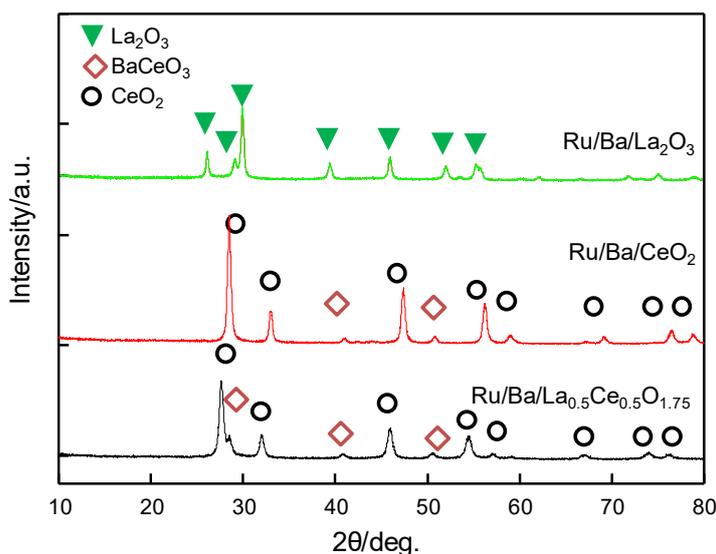


図 8. 反応後の触媒の XRD パターン.

た。また、Ru/Ba/La₂O₃ では、還元された Ce³⁺ の Ru ナノ粒子への移動無しに、BaO が Ru ナノ粒子上に移動し、強い電子供与効果が発現し、高活性を示すことが明らかとなった。この触媒では高温還元中に Ba(CO₃)₂ が水素化され Ba(OH)₂ となる。この化合物は融点が 500°C 未満であるため、還元中に融解し、Ru ナノ粒子表面に移動し、Ru ナノ粒子の表面エネルギーを下げることで安定化する。その後、より高温では BaO へと変化する。この BaO は融点が 1000 °C 以上であるために、瞬時に固化し、BaO の間隙が生成すると考えられる。水素分子と窒素分子がこの様なコア(Ru ナノ粒子)-シェル(BaO)に近づくと、BaO の間隙を通して Ru ナノ粒子表面に到達する。そして、BaO が Ru 経由で N₂ 分子の反結合性 π 軌道に電子を強く供与することで、アンモニア合成反応が効率よく進行すると結論した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 K. Sato*, S. Miyahara, K. Tsujimaru, Y. Wada, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Inazu, H. Mohri, T. Iwasa, T. Taketsugu, K. Nagaoka*	4. 巻 11
2. 論文標題 Barium Oxide Encapsulating Cobalt Nanoparticles Supported on Magnesium Oxide: Active Non-noble Metal Catalyst for Ammonia Synthesis under Mild Reaction Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 13050-13061
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c02887	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 . Ogura, T. Asai, K. Sato, S. Miyahara, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura and K. Nagaoka	4. 巻 8
2. 論文標題 Effect of calcination and reduction temperatures on the catalytic activity of Ru/La _{0.5} Ce _{0.5} O _{1.75} for ammonia synthesis under mild conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Energy Technol.	6. 最初と最後の頁 2000264
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ente.202000264	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Sato, K. Nagaoka	4. 巻 50
2. 論文標題 Boosting Ammonia Synthesis under Mild Reaction Conditions by Precise Control of the Basic Oxide - Ru Interface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 687-696
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200855	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 S. Miyahara, K. Sato*, K. Tsujimaru, Y. Wada, Y. Ogura, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Inazu, K. Nagaoka*	4. 巻 7
2. 論文標題 Co nanoparticle catalysts encapsulated by BaO-La ₂ O ₃ nano-fractions for efficient ammonia synthesis under mild reaction conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 24452-24460
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c01973	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 17件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 永岡勝俊
2. 発表標題 新奇アンモニア合成触媒
3. 学会等名 燃料電池開発情報センター（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永岡勝俊
2. 発表標題 アンモニア合成触媒_基礎, 歴史, 新展開
3. 学会等名 徳島化学工学懇話会第37回(令和4年度)通常総会・記念講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永岡勝俊
2. 発表標題 Design of Core-Shell Structured Metal Catalysts for Carbon-Free Ammonia Fuel Synthesis under Mild Reaction Conditions
3. 学会等名 2022 Taipei International Conference on Catalysis（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永岡勝俊
2. 発表標題 Core-shell structured oxide supported Co catalysts for ammonia synthesis under mild conditions
3. 学会等名 TOCAT9（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永岡勝俊
2. 発表標題 Synthesis of carbon-free ammonia fuel under mild reaction conditions using Co@BaO/MgO catalysts
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022) (招待講演) (国際学会)
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 クリーン燃料としてのアンモニア合成用触媒の開発
3. 学会等名 第16回工業触媒研究会フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 永岡勝俊
2. 発表標題 クリーンエネルギーとしてのアンモニアを合成するための触媒開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会 (招待講演)
4. 発表年 2023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 広島大学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 Tomoko SHIBATA, Shin-ichiro MIYAHARA, Hiroshi YAMADA, Katsutoshi SATO, Katsutoshi NAGAOKA
2. 発表標題 Doping effect of K on Co/MgO catalyst for NH ₃
3. 学会等名 TOCAT9
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 恵良 康平、宮原 伸一郎、佐藤 勝俊、永岡 勝俊
2. 発表標題 NH ₃ 合成用Fe/MgO触媒に対する添加物と活性化処理の検討
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柴田智子, 宮原伸一郎, 山田博史, 佐藤勝俊, 永岡勝俊
2. 発表標題 NH ₃ 合成用Co/MgO触媒へのアルカリ金属添加効果の検討(3)
3. 学会等名 第52回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 恵良 康平、宮原 伸一郎、佐藤 勝俊、永岡 勝俊
2. 発表標題 温和な条件でのアンモニア合成を志向したMgO担持Fe触媒の開発
3. 学会等名 第42回水素エネルギー協会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永岡勝俊
2. 発表標題 温和な条件で高活性を示すアンモニア合成用希土類含有複合酸化物担持Ru触媒の創製とキャラクターゼーション
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021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 Core-shell structured oxide supported metal catalysts for ammonia synthesis under mild conditions
3. 学会等名 17th Japan-Taiwan Joint Symposium on Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Katsutoshi Nagaoka
2. 発表標題 Formation of active Ru sites for ammonia synthesis by surface dynamics of Barium and rare-earth oxides during high-temperature reduction
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

1. 発表者名 柴田智子, 宮原伸一郎, 山田博史, 佐藤勝俊, 永岡勝俊
2. 発表標題 NH ₃ 合成用Co/MgO触媒へのアルカリ金属添加効果の検討
3. 学会等名 第51回石油・石油化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永岡勝俊
2. 発表標題 水素エネルギー利用拡大に向けたアンモニア合成・分解触媒の開発
3. 学会等名 愛知県 水素エネルギー社会形成研究会 2020年度第1回セミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Katsutoshi Nagaoka
2. 発表標題 Creation of active sites for NH ₃ synthesis over Rare-Earth Oxide Supported Ru Catalyst
3. 学会等名 SPlasma2021/IC-PLANTS2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永岡勝俊
2. 発表標題 グリーン水素の貯蔵を志向した温和な条件で高活性を示すアンモニア合成触媒の創製
3. 学会等名 日本化学会101春季年会（招待講演）
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)	
研究分担者	松村 晶 (Matsumura Syo) (60150520)	久留米工業高等専門学校・その他部局等・校長 (57101)	

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