

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14160

研究課題名(和文)バナジウム系水素透過合金膜の機能活用による革新的アンモニア合成法の創成

研究課題名(英文) Investigation of New Ammonia Synthesis Process Utilizing Vanadium-Based Hydrogen Permeable Alloy Membrane

研究代表者

湯川 宏 (Yukawa, Hiroshi)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：50293676

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：バナジウム(V)は窒素に対する解離触媒能を有している。また、水素透過金属膜は原子状活性水素を連続的に供給する機能がある。これらの2つの機能活用により、バナジウム系水素透過合金膜を用いた新規アンモニア合成法の可能性について検討した。水素透過試験の結果、V系合金膜を用いた水素透過には1次側だけでなく2次側にもPd被覆が必要であることが分かった。水素透過しながら窒素ガスを吹き付けアンモニア合成試験を行ったところ、二次側表面にPdを格子状に被覆させたV系水素透過金属膜を用いることで、アンモニアが合成できる可能性が示された。また、Vと窒素の親和性に及ぼす合金効果を計算により明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Vanadium is known to have a dissociation ability of nitrogen molecule into nitrogen atoms. Also, active atomic hydrogen is supplied continuously through hydrogen permeable metal membranes. In this study, the possibility of the idea of new ammonia synthesis process by utilizing V-based hydrogen permeable alloy membrane has been investigated in a fundamental manner. It is found that the deposition of Pd-Ag alloy on the outlet side surface is needed for V-based alloy membrane for hydrogen permeation. While keeping the hydrogen permeation condition, nitrogen gas is flowed to the outlet side surface of the membrane samples, and the reaction gas is examined. As a results, ammonia is formed for the membrane sample coated in a grid pattern with Pd-Ag alloy on the outlet side surface. In addition, the alloying effects on the affinity between vanadium and nitrogen have been investigated by first principle calculation of electronic structures.

研究分野：水素分離金属膜

キーワード：水素透過金属膜 バナジウム アンモニア合成 解離触媒

1. 研究開始当初の背景

アンモニアは人類が最も多く生産する化学薬品であり、肥料の原料、あるいは鉄鋼製品の表面処理などに用いられている他、近年では「水素社会」の到来に向けて、燃料電池の水素となる次世代エネルギーキャリアとしての利用に期待が高まっている。

アンモニアは、古くよりハーバー・ボッシュ法により合成されてきた。これは、鉄(Fe)を主体とする触媒上で水素と窒素を 400~600、200~1000 気圧の超臨界流体状態で直接反応させる合成方法である。最近では、ルテニウム(Ru)を主体とした触媒が開発され、比較的温和な環境でアンモニアの合成が可能になってきた[1]。また、パラジウム系水素透過膜を用いてアンモニアを合成する試みも行われているが、実用 Pd 系合金膜は窒素に対する解離触媒能が無いため、反応場に Ru 触媒などが必要となる[2]。すなわち、上記の何れの方法も、本質的な反応機構がハーバー・ボッシュ法と同じである。

2. 研究の目的

バナジウム(V)は窒素に対する解離触媒能を有している[3]。また、水素透過膜は原子状活性水素を連続的に供給する機能がある。

本研究では、これらの2つの機能活用により、従来のハーバー・ボッシュ法とは異なる、バナジウム系水素透過合金膜を用いた新規アンモニア合成法の創出に挑戦する。さらに、窒素に対する触媒活性の観点、低温化に伴うバナジウム合金の水素脆性の観点、水素透過流束の観点、転化率の観点などから、上記アンモニア合成法に最適な合金元素の選定、表面の Pd 被覆構成の設計および合成条件を明らかにする。これにより、常圧に近い圧力と 300~350 以下の温和な条件下での高効率なアンモニア合成に向けた基礎的知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) アンモニア合成試験

図1に水素透過金属膜を用いたアンモニア合成の模式図を示す。水素透過金属膜には、膜の透過側(2次側)表面に活性な水素原子を連続的に供給する機能がある。また、バナジウムには窒素分子の解離能があると考えら

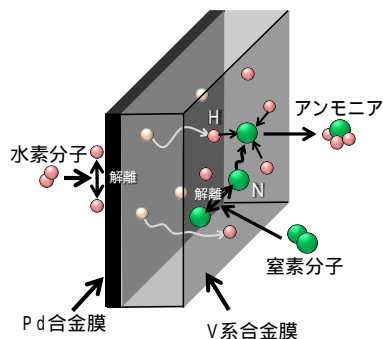


図1 水素透過反応の模式図

表1 各試料のPd-Ag合金の被覆形態

Sample	Pd-27mol%Ag coating thickness (nm)	
	Inlet side	Outlet side
A	200	0
B	200	2
C	200	4
D	200	9
E	200	18
F	200	36
G	200	36 (grid pattern)

れている。従って、水素透過をさせながら膜の2次側表面に窒素ガスを供給することで、透過してきた水素原子と解離した窒素原子が反応し、アンモニアが生成することが期待される。

実験には直径 12mm、厚さ約 0.5mm の V-10mol%Fe 膜試料を用いた [4]。RF スパッタ装置を用いて、試料表面に Pd-Ag 合金を成膜した。二次側被覆量を変えた 6 種類の試料 A~F について水素透過試験を行った。また、2次側に Pd-Ag 合金を 36nm 被覆した試料 F および G について、およびアンモニア合成試験を行った。ここで、資料 F は二次側全面に被覆した試料、資料 G は Ni メッシュのマスクを用いて 36nm の Pd-Ag 合金を格子状に被覆した試料である。試料 G の表面 SEM 像を図2に示す。

試験装置の模式図を図3に示す。膜試料を配管にセットし真空引きしたのち、623K に

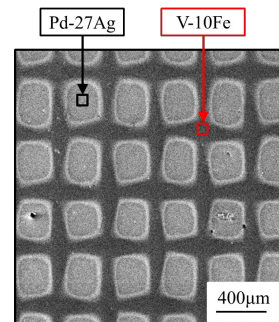


図2 水素透過反応の模式図

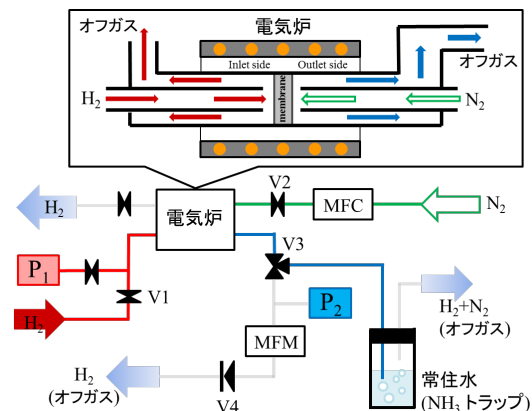


図3 試験装置の模式図

昇温した。その後、水素の圧力が 1 次圧：0.4MPa、2 次圧：大気圧、の条件にて水素透過試験を行った。また、試料 F および G については、水素透過試験に引き続いて 2 次側に大気圧の窒素を吹きつけてアンモニア合成試験を行った。この時、窒素の流量は透過水素流量に対して 1:1 となるよう調節した。発生するオフガスを蒸留水にバブリングし、その溶液にネスラー試薬を加えることでアンモニアの検出を行った。アンモニア合成試験後、窒素フローを止めて、再び水素透過試験を行った。

(2) 第 1 原理計算

密度汎関数理論(DFT)に基づく平面波基底擬ポテンシャル法の一つである CASTEP コードを用いて、構造最適化および全エネルギー計算を行った。擬ポテンシャルとして Vanderbilt の ultrasoft 型のものを用い、交換相関汎関数には GGA-PBE を用いた。計算に用いたスーパーセルの模式図を図 8 (a)~(c)に示す。図 8 (a)は V の bcc 格子を $x \times y \times z = 2 \times 2 \times 2$ まで拡張し、スーパーセルの中心の原子を合金元素 X (X=V, Cr, Fe, Co, etc.)に置換したモデルである。図 8 (b),(c)はそれぞれ窒素原子が合金元素の第 1 近接の四面体 (T) サイトおよび八面体 (O) サイトを占有したモデルである。一般に体心立方構造を持つ遷移金属(V, Fe など)の場合、窒素原子は金属格子の八面体空隙(O サイト)に侵入すると考えられている。実際、T サイトモデルおよび O サイトモデルについて

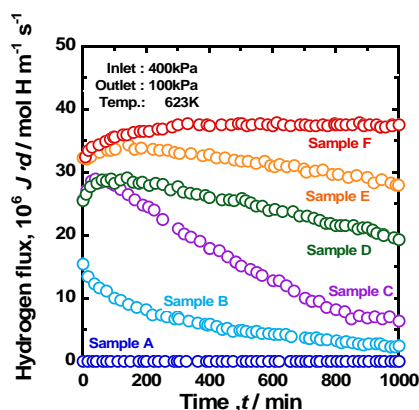


図 4 水素透過流束の時間変化

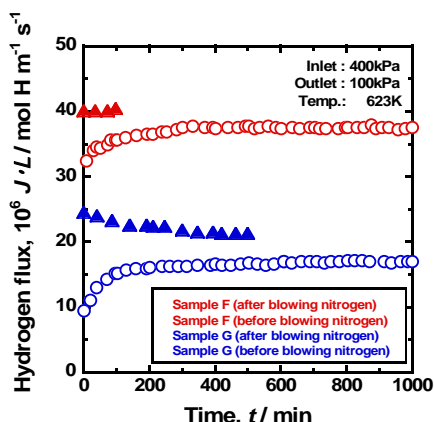


図 5 水素透過流束の時間変化

エネルギー計算を行い、窒素原子が O サイトにおいて安定であることを確認した。本研究では O サイトモデルを用いて窒素溶解に伴う全エネルギー変化を求めた。

4. 研究成果

(1) アンモニア合成試験

試料 A~F の水素透過試験結果を図 4 に示す。ここで、縦軸は水素透過流束 J を膜厚の逆数 $1/L$ で規格化した値であり、単位時間(s)、単位面積(m^2)、単位厚さ(m)の膜を通過する水素原子の物質質量(mol H)を表す。

試料 A では水素透過は確認されなかった。一方、2 次側に Pd-Ag 合金を被覆した試料 B~F では試験開始直後から水素透過反応が確認された。すなわち、623K において V 系合金を用いた水素透過膜では 1 次側表面だけでなく、2 次側表面にも Pd 被覆が必要であることが明らかとなった。さらに被覆量の小さい試料 B および試料 C では水素透過能の劣化が早く、耐久性に劣っているが、被覆の厚さが増すにしたがって水素透過能は増加すると同時に耐久性も向上している。特に、2 次側表面に Pd-Ag 合金を 36nm 被覆した試料 F では水素透過能の劣化が見られず、約 300 分後には定常値($37.5 \times 10^{-6} \text{ mol H m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)を示した。

図 5 に試料 G の水素透過試験結果を白丸(○)で示す。比較のために試料 F の結果も示してある。2 次側表面に Pd-Ag 合金を格子状に被覆させた試料 G の場合も水素透過が確認され、試料 F と同様に水素透過能の劣化は見られず約 200 分後には定常値($16.8 \times 10^{-6} \text{ mol H m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)を示した。しかし、その値は試料 F の約 45% であった。図 2 の SEM 像の解析より、試料 G の 2 次側表面の Pd-Ag 合金の面積率は約 54% である。この値は、透過量の減少量とほぼ一致している。したがって、Pd-Ag 合金を被覆した領域からのみ、水素分子が放出されていると考えられる。

試料 F および試料 G では、引き続きアンモニア合成試験を行った後、再度水素透過試験を行った。その結果を図 5 に三角(▲)で示す。興味深いことに、アンモニア合成試験後、つまり窒素を 2 次側に吹きつけた後に、両試料とも水素透過能の増加が確認された。例えば、

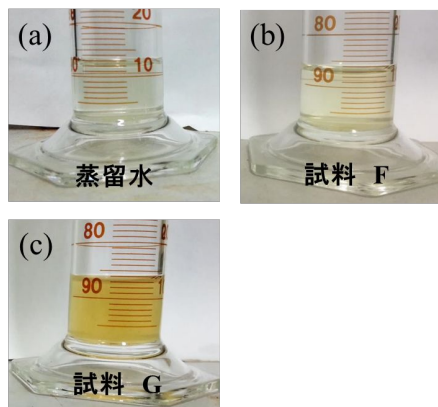


図 6 水素透過流束の時間変化

試料 G の窒素を吹きつけた後の水素透過能は、窒素を吹きつける前のものと比べて初期性能が約 1.4 倍に増加した。

図 6 にアンモニア合成試験の捕集水にネスラー試薬を加えた溶液の写真を示す。ここで、図 6 (a) は蒸留水、(b) は試料 F を用いた場合の捕集水、(c) は試料 G を用いた場合の捕集水の結果である。試料 F と蒸留水の溶液の色は薄く両者は類似している。この結果から、試料 F を用いた場合はアンモニアがほとんど生成していないことが分かる。試料 F の 2 次側表面は全面を Pd-Ag 合金で覆われており、その Pd-Ag 合金には窒素分子の解離触媒能がほとんど無いために、試料 F ではアンモニアがほとんど生成しなかったと考えられる。

一方、2 次側表面に Pd-Ag 合金を格子状に被覆した試料 G を用いた場合は、図 6 (c) に示すように、溶液が淡い黄色に呈色した。したがって、試料 G を用いた場合はアンモニアが生成したと考えられる。試料 G の 2 次側表面上には Pd-Ag 合金と V-Fe 合金の両方が露出している。Pd-Ag 合金が水素透過によって水素原子を供給する機能と、V-Fe 合金が窒素分子の 3 重結合を切断する機能が両立し、供給された水素原子と窒素原子が反応することでアンモニアが生成したと考えられる。

以上の結果から、V 系水素透過金属膜を用いることで、温和な条件(623K、0.1MPa)下においてもアンモニアが合成される可能性が示

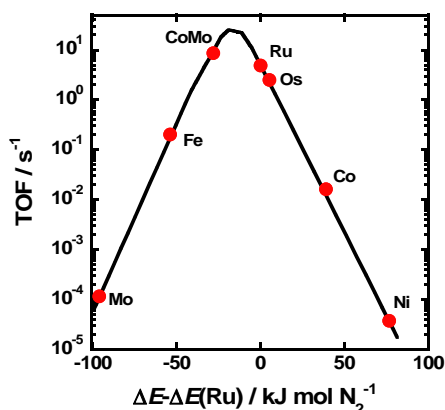


図 7 TOF と窒素原子の吸着エネルギーの関係

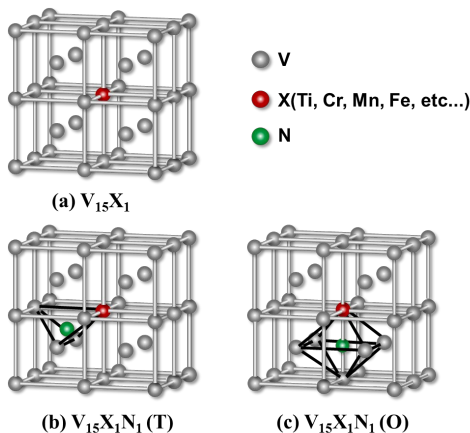


図 8 TOF と窒素原子の吸着エネルギーの関係

唆された。しかしながら、図 6 (c) に示すように、ネスラー試薬の滴下による溶液の変色は淡い黄色になる程度であった。すなわち、アンモニアの生成は極僅かで収率が低いと考えられる。

アンモニア合成反応の律速段階について大きく 2 つの考えがある。1 つは窒素分子の解離反応である。もう一つは、吸着した水素原子 H_{ad} と窒素原子 N_{ad} が結合し NH_{ad} を生成する過程である。V の窒素解離の活性が十分高いと仮定した場合、本実験における温度、圧力の条件下では後者の反応が律速段階になっている可能性がある。実際、V と窒素との親和力が強いことが知られており、この場合には、V-N 間の親和性を弱め、吸着窒素原子、 N_{ad} を不安定化することが、アンモニア合成反応に有効であると考えられる。

(2) 第 1 原理計算

図 7 に Jacobsen らによって示されたアンモニア合成のターンオーバー頻度(TOF)と窒素原子の吸着エネルギーの関係を示す[4]。グラフ上で縦軸のターンオーバー頻度の値が大きいほど触媒活性が高いことを意味している。また、横軸の値が大きいほど窒素原子との吸着エネルギーは小さく、結合が弱いことを意味している。

図 7 に示すように、窒素との親和性が適度な値を持つルテニウム(Ru)やオスミウム(Os)がアンモニア合成触媒として適していると考えられる。ここで注目すべきことは、窒素原子との親和性が高い Mo と、親和性の低い Co を組み合わせさせた CoMo 合金では TOF が大きく高い触媒活性を示すことである。このような窒素との親和性の低い元素と高い元素を組み合わせさせた 2 元系または 3 元系の合金触媒について、多くの報告がなされている[5-7]。

V に比べて窒素との親和性の低い元素を添加して合金化することで、窒素との親和性が適度となり、アンモニア合成の収率が向上することが期待される。そこで本研究では、第一原理計算により V 中での合金元素と窒素原子との相互作用について系統的に調べた。

本研究では、全エネルギーの計算結果から次式により窒素固溶に伴う全エネルギー変化、

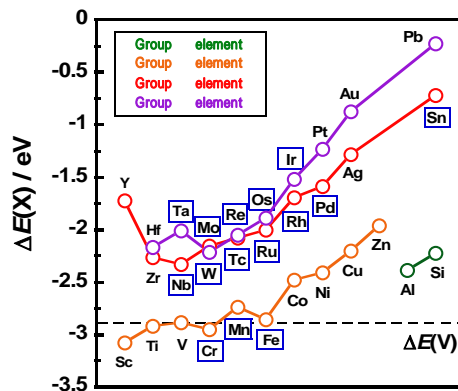


図 9 窒素固溶に伴う全エネルギー変化

ΔE_X を求めた。

$$\Delta E_X = E_{V_{15}X_1N_1} - E_{V_{15}X_1} - E_{N_2} \quad (1)$$

その結果を図9に示す。 ΔE_X の値が正に大きいほど、窒素との親和性が低く不安定であると考えられる。図9より、イットリウム(Y)などの一部の例外を除いて、V中においては同周期元素であれば、原子番号が大きい元素ほど窒素原子との親和性を低下させる効果が大きい傾向にあることが明らかとなった。また同族元素であれば、周期が大きい元素ほど窒素原子との親和性を下げる効果が大きいことが分かった。Vと同じ第4周期元素は他の周期元素に比べてその効果が小さく、特にスカンジウム(Sc)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)では親和性低下の効果がほとんど見られなかった。

本研究でV合金の添加元素として用いたFeは、単体ではVに比べて窒素との親和性が低いが、合金元素としては窒素との親和性を低下させる効果をほとんど示さないと考えられる。すなわち、本研究で用いたV-Fe合金は、純V同じ程度に窒素原子との親和性が高く、結果として窒素原子 N_{ad} と水素原子 H_{ad} の結合反応が促進されなかった可能性がある。

第4周期元素と第5周期元素では窒素との親和性を大きく低下させる有効な合金元素である可能性が大きい。

< 引用文献 >

- [1] M.Kitano et al., Nature Chemistry, 4 (2012), 934-940.
- [2] M. Itoh et al., Mater. Sci. Forum, 561-565 (2007), 1597-1600.
- [3] P.Rochana et al., J. Phys. Chem., 118 (2014), 4238-4249.
- [4] C. J. H. Jacobsen et al., J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 8404-8405.
- [5] K. McAulay et al., Catal. Commun. 68 (2015) 53-57.
- [6] N. Bion et al., Appl. Catal. A: Gen. 504 (2015) 44-50.
- [7] R. Kojima, K. Aika, Appl. Catal. A: Gen. 209 (2001) 317-325

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. S.Morimoto, H.Yukawa, T.Nambu, and Y.Murata, Investigation of New Ammonia Synthesis Process Utilizing Vanadium-Based Hydrogen Permeable Alloy Membrane. Mater. Trans., 57(2016) 423-427. 査読有

〔学会発表〕(計 3 件)

1. 森本慎平, 湯川宏, 村田純教, バナジウム系水素透過膜を用いた新規アンモニア合成法と金属-窒素原子間の相互作用に基づく合金元素の検討, 第25回学生による材料フォーラム (2015)、豊橋.

2. 森本慎平, 湯川宏, 村田純教, バナジウム系水素透過合金膜を用いた新規アンモニア合成法の検討, 第2回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会 (2015)、金沢大学.
3. 森本慎平, 湯川宏, 村田純教, バナジウム系水素透過金属膜の機能を活用した新規アンモニア合成法の検討, 日本金属学会 (2015)、九州大学.

〔その他〕

ホームページ

http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/100001948_ja.html

6 . 研究組織

(1)研究代表者

湯川 宏 (Hiroshi Yukawa)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50293676