

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04834

研究課題名(和文)水素を選択的に活性化し低温でアンモニアを生成するナノ反応場分離触媒の研究

研究課題名(英文) Study for novel low-temperature ammonia synthesis catalyst with hydrogen selective activation sites

研究代表者

宮尾 敏広 (Miyao, Toshihiro)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：90312090

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：担持金属触媒表面への規則的メソポーラスシリカ(MS)層の構築手法を確立した。MS被覆触媒に対して水素と一酸化炭素の化学吸着挙動を検討し、水素の選択吸着能の発現を明らかとした。また水素-重水素交換反応において被毒成分が存在する雰囲気下でも同位体交換反応が速やかに進行することを明らかとした。この結果はMS被覆による水素の選択的活性化サイトの発現を示している。開発触媒に対して活性金属を種々検討し、アルファアルミナ担持窒化モリブデン触媒が定常的なアンモニア合成活性を示すことを明らかとした。本触媒はMS被覆によりアンモニア合成活性が向上することから、本研究で提案した触媒モデルの妥当性が明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案したメソポーラスシリカ(MS)被覆担持金属触媒は、水素の選択的活性化サイトにより被毒成分共存下でも速やかに水素化反応が進行する。本研究の検討によってアンモニア合成反応に対してMS被覆が正の効果を発現することが明らかとなり、本研究で提案した触媒設計コンセプトが妥当である可能性が立証された。本研究で開発したアンモニア合成触媒は、現在広く工業的に用いられているハーバーボッシュ法によるアンモニア合成触媒とは全く異なるコンセプトに基づく新しい触媒であり、今後の水素社会実現に於いてエネルギーキャリアの基幹となるアンモニアの高効率合成に寄与する可能性を秘めた高い学術的意義を有している。

研究成果の概要(英文)：In this study, a method for synthesis of ordered mesoporous silica (MS) layer on the surface of a supported metal catalyst is established. The chemisorption behavior of hydrogen and carbon monoxide was investigated with respect to the MS-coated catalyst, and the remarkable selective adsorption ability of hydrogen was clarified. It was also clarified that the isotope exchange reaction proceeds rapidly even in an atmosphere in which a toxic component is present in the hydrogen-deuterium exchange reaction. This result indicates the hydrogen selective activation sites formed by MS coating. Through screening study for various active metals for ammonia synthesis reaction, it was clarified that the alpha-alumina-supported molybdenum nitride catalyst exhibits steady ammonia synthesis activity. Since the ammonia synthesis activity of this catalyst is improved by MS-coating, the catalyst design concept proposed in this study was clarified.

研究分野：触媒化学

キーワード：アンモニア合成触媒 水素選択活性化 低温低圧アンモニア合成 モリブデン触媒 メソポーラスシリカ被覆 反応場分離 担持金属触媒

## 1. 研究開始当初の背景

アンモニア合成は、ハーバーボッシュ法完成以来人類への食糧供給や化成品の基幹原料供給の為に最も重要な触媒反応プロセスの一つであり、また近年アンモニアは有望な水素キャリアとしても大いに注目を集めている。アンモニア合成触媒としては、窒素分子中の強固な三重結合の切断が反応の律速となるため、窒素分子の解離能の高い金属元素ほど触媒として有利と思われるが、実際には中間程度の解離能を持つ Fe 系や Ru 系触媒が利用されている。この理由は、あまりにも窒素の解離能(吸着熱)の高い金属の場合、もう一方の反応物である水素の吸着・解離が阻害されてしまうことから、窒素と水素の双方が程よく吸着・解離し互いに反応できる程度の性質を持った金属が用いられるためである。現在、より効率的なアンモニア合成触媒の開発が精力的に進められており、電子移動に着目したエレクトライド触媒や、窒素の吸着力を最適にチューニングした遷移金属合金窒化物触媒などが報告されている。

これらの研究とは全く異なる発想として、本研究では吸着力の異なる反応物同士の吸着・解離サイトの完全な分離を実現した触媒を提案した。この反応場分離によって強吸着成分共存下でも水素分子を解離・活性化し水素化反応を進行させる新たな触媒反応場の構築が本研究の学術的な核心である。アンモニア合成反応においては、窒素が吸着せず水素のみ吸着解離するサイトを同一触媒表面上に形成することによって、窒素による水素の吸着阻害を解消することが可能であり(図1) またサイトの分離によって窒素を著しく強く吸着するため従来は触媒として利用できなかった金属(MoやW、Re)などを主要な活性成分として用いた新たな触媒系を作り出すことが可能となると考えた。本研究は、アンモニア合成プロセスの低温化による転化率と一段収率向上、およびプロセスの低压化によるプラントの低コスト化と投入エネルギーの削減に繋がる触媒設計コンセプトと知見を与えるものであり、アンモニア合成のみに留まらず、複数の反応物同士の競争吸着が起こりラングミュアヒンシェルウッド機構により進行する多くの固体触媒表面上の反応を、従来の触媒プロセスと比較して革新的に促進する触媒を実現可能である。

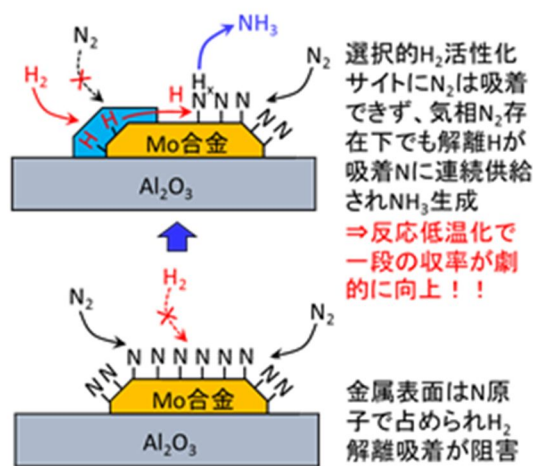


図1 水素と窒素の吸着サイト分離のモデル図

## 2. 研究の目的

本研究では水素の選択的活性化機能によって低温で高活性・高収率を実現するアンモニア合成触媒を開発することを目的とする。現在のアンモニア合成プロセスでは、反応の律速段階である窒素分子の解離がほど良く進む Fe や Ru 等の元素が実用触媒の主成分として用いられており、そこでは反応速度を上げるために熱力学的平衡で不利な高温運転が必要とされ、一段でのアンモニア収率が低下する問題がある。本研究では、従来とは全く異なる発想により水素の吸着・解離サイトと窒素の吸着・解離サイトを同一触媒表面上で分子オーダーの空間分離を施すことによって、窒素解離能(N原子と触媒の親和力)が非常に高くこれまで窒素被毒によってアンモニア合成に用いられなかった元素を触媒として適用する。それにより従来触媒より遥かに低温・低压で高性能を発現する新しいアンモニア合成触媒を開発し、これを用いた革新的なアンモニア合成プロセスの実現に寄与することを目的とする。本研究は本申請の期間中に、選択的水素活性化サイトの構築の最適な手法の確立、アンモニア合成反応に対しての本触媒系の有効性の検証、モデルの妥当性の立証の三点について明らかとする。

## 3. 研究の方法

### (1) 担持金属触媒上への水素選択活性化サイトの構築

担持金属触媒を種々調製し、その表面に厚みをコントロールしたメソポーラスシリカ被覆層を形成した。メソポーラスシリカ被覆条件は既報を参考にした<sup>1,2)</sup>。その際にメソ孔構造の制御の為に四級アミンを鑄型剤として用いた。担体としてはアルミナ、アルミナ、シリカを用いた。担持金属としては Mo、W、Re、Ni、Ru、Fe を選択し、それぞれ通常含浸法でアルミナ担体粉末に担持した。調製した触媒の分析には既存の高分解能電子顕微鏡を用いた。触媒の表面化学組成分析には既存設備の X 線光電子分光装置を用いた。

### (2) 水素選択活性化能の検討

水素選択活性化能の発現は、水素とCOの化学吸着量の比較と被毒物質としてCOを前吸着させた後のH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>同位体交換反応により検討した。化学吸着量測定および同位体交換反応実験には既存の化学吸着量測定装置およびパイレックスガラス製閉鎖循環系反応装置を用いた。

### (3) アンモニア合成反応

本研究で整備した四重極質量分析器付き常圧流通式反応装置を用いてアンモニア合成実験を行った。反応条件は常圧で行い、反応物の窒素と水素の比は主に1:3とした。活性評価は5 K/minの速度で連続昇温し出口ガス組成を測定する昇温反応法(TPR法)と、各目標温度で出口組成が一定となった後のガス組成からアンモニア生成量を算出する定常法の両方で行った。

## 4. 研究成果

### (1) 担持金属触媒上への水素選択活性化サイトの構築

本研究では、まず水素選択活性化サイトの構築の為に、活性金属表面上へのメソポーラスシリカ(MS)被覆層の構築条件を検討した。種々のアルミナ担体に担持した金属触媒粉末に対して四級アミンを鋳型としてメソ孔の規則性を有するMS層を構築した。アルミナ、アルミナ、シリカ粉末に金属成分を担持した触媒粉末に対して、MS被覆を行ったところ、結晶性の低いアルミナやシリカ担持触媒に関しては規則性の有るMS被覆層を形成することができなかった。これはこれらの無定形に近い金属酸化物担体の場合、担体自身のミクロ・メソ細孔構造が発達していることに加え、外表面のラフネスが高い為と考えられる。これに対してアルミナ担持金属触媒の場合は良好で均一なMS被覆層を形成することができた。図2にNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を6wt%相当のMS被覆を行った試料のSTEM像を示す。Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面が均一なメソ孔が形成されたMS層に均一に被覆されていることが分かる。他の担持金属触媒に関しても担体にアルミナを用いた場合は同様の均一なMS被覆層の形成を確認した。

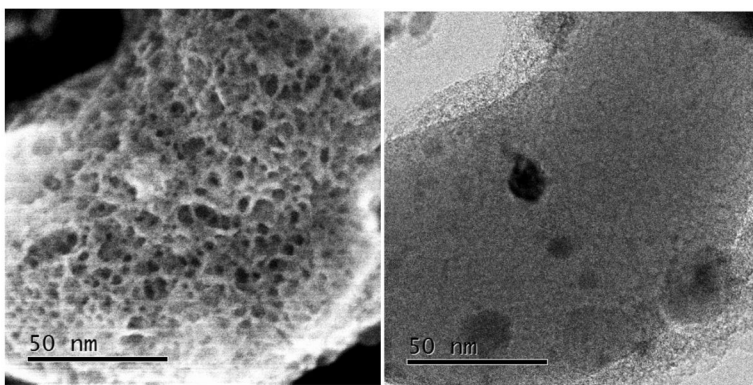


図2 6wt%MS/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒粉末の電子顕微鏡像

### (2) 水素選択活性能の測定

担持金属触媒上に形成したMS被覆層の水素選択活性化能を評価するために、上記のMS被覆層の厚みの異なる担持金属触媒を調製し、水素とCOの化学吸着量を測定した。COの化学吸着量を正確に測定する観点からMS被覆有り無しのNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いたが、MS被覆層の構造は担持金属に依らず同等であることを別途確認している。検討の結果、MS被覆と共にH<sub>2</sub>吸着量およびCO吸着量はいずれも減少した。しかしH<sub>2</sub>の減少量に比較してCOの減少量が大きくH/CO比で見るとMS被覆無しの場合のH/CO比が1.0であるのに対してMS被覆量1wt%の場合はH/CO = 1.10、6wt%MS被覆の場合は1.67となりMS被覆に従ってH<sub>2</sub>の選択吸着能が発現していることが分かった。これはH<sub>2</sub>はシリカ層の緻密構造中にも侵入しNi上に吸着できるのに対して、COはメソ孔内に露出したNi表面のみに吸着する為と考えられる。アンモニア合成条件下ではH<sub>2</sub>分子は緻密なシリカ層で被覆された金属サイト上に吸着し活性化・解離が進行する。一方でN<sub>2</sub>分子はメソ孔内に露出した金属サイトのみに吸着する。これによってH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の吸着・活性化サイトが分離されN<sub>2</sub>の吸着如何に寄らずH<sub>2</sub>の活性化・解離が進行することが期待できる。

次に形成したMS被覆層の緻密シリカ被覆部分において、H<sub>2</sub>の活性化吸着が実際に進行することを確かめるために、COによる被毒有り無しによるH<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>交換反応の進行速度を検討した。図3に示す通り、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒においてMS被覆層が無い場合はH<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>交換反応は反応開始後50分まで緩やかに進行しその後完全に停止するのに対して、MS被覆を行った場合は著しく速い速度で同位体交換反応が進行し同位体平衡に達することが分かった。これはシリカで緻密被覆されたNi金属表面にはCOが吸着できない為、被毒成分のCO存在下においてもH<sub>2</sub>およびD<sub>2</sub>の解離吸着および同位体交換反応がこのシリカ緻密層下でも進行することを示唆している。このことから本研究で着想した担持金属触媒のMS被覆による水素選択活性化サイトの形成が実現で

図3 CO共存下のH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応に対するMS被覆の効果(2022年12月31日まで公表見合わせ)

きていることが立証された。

### (3) アンモニア合成反応

まず最初に常圧下の昇温反応法によるアンモニア合成活性評価を行った。図4に代表的結果である $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒のMS被覆有り無しの結果を示す。アンモニアの測定は質量分析器で $m/e=15$ 、16 および17の成分を用いて行った。 $m/e=16$  および17の成分はアン

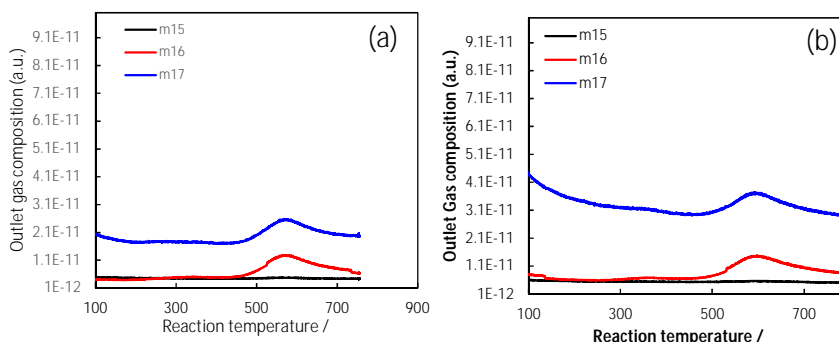


図4 昇温反応法によるアンモニア合成活性評価  
(a)MS/5wt% $\text{Mo}_2\text{N}/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)5wt% $\text{Mo}_2\text{N}/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

ンモニアが生成する高温領域では水のフラグメント成分の $m/e=18$ と同期していないことを別途確認し、 $m/e=18$ (水蒸気)強度から算出した水由来の $m/e=16$ および17の成分を差し引くことによって正確なアンモニア生成量の算出を行った。この結果 $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合はMS被覆が有る場合も無い場合もアンモニア合成活性を示すものの、MS被覆を行った方が高活性となることが明らかとなった。他の遷移金属に関しても同様の実験を行ったところ、Feは活性を示さず、Ni、W窒化物(WN)、Re窒化物は僅かに活性を示した。しかしMS被覆が無い場合はWN、NiおよびReは全く活性を示さなかった。またRuはアンモニア合成活性を示すものの、MS被覆による活性の向上は見られなかった。またMoの場合、金属モリブデンは触媒活性を示さず予め窒化処理を加えた $\text{Mo}_2\text{N}$ のみがアンモニア合成活性を示した。これは窒化された金属の方が $\text{N}_2$ の解離吸着能が高い為と考えられる。Ruの場合にMS被覆無しでもアンモニア合成活性を示したのはRu上に存在するB5サイトが常圧におけるアンモニア合成活性を有しているためと考えられる<sup>3)</sup>。

次に、常圧下の定常反応においてアンモニア合成活性の評価を行った。図5にMS被覆した $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒上のアンモニア合成反応の温度依存性を示す。図に示す通りアンモニア生成反応は560に最大値を示した。この温度依存性から算出したアンモニア生成の活性化エネルギーは50 kJ/molとなった。これは通常の鉄系触媒上のアンモニア合成における活性化エネルギーよりも小さく<sup>4)</sup>、MS被覆によって新たなアンモニア合成過程が進行した可能性がある。

以上の結果から、本研究の基本コンセプトである水素の選択活性化サイトの低温アンモニア合成への寄与の可能性が示された。

図5 定常条件下におけるアンモニア合成反応の温度依存性(2022年12月31日まで公表見合わせ)

#### <引用文献>

- 1) T. Miyao, W. Shen, K. Higashiyama, M. Watanabe, Preparation and Catalytic Activity of a Mesoporous Silica-Coated Ni-Alumina-Based Catalyst for Selective CO Methanation, Catalysis Communications 58, 93-96(2015).
- 2) T. Miyao, S. Sakurabayashi, W. Shen, K. Higashiyama, M. Watanabe, Catalytic activity and durability of a mesoporous silica-coated Ni-alumina-based catalyst for selective CO methanation, Catalysis Today, 251, 81-87(2015).
- 3) 秋鹿研一, アンモニア合成触媒としてルテニウムが優れている理由, 触媒 45, 17-19(2003).
- 4) 秋鹿研一・沓脱拓郎・杉本学・宮下昂大・稲津晃司, 工業条件下でのアンモニア合成反応の停止・再開における鉄触媒の挙動とその原理, 触媒 62, 56(2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 T. Miyao, S. Asanuma, C. Takayama, K. Higashiyama
2. 発表標題 Effect of Surface Geometric Structure of Carbon Support for Suppression of Pt-Migration on FCV-Electrode
3. 学会等名 International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XI) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮尾敏広
2. 発表標題 Research and Development of Highly Active and Durable Nanostructured Catalysts for Residential PEFC Systems and Fuel Cell Vehicles
3. 学会等名 31st Symposium Of Malaysian Chemical Engineers (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------	---------