

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655040

研究課題名(和文)窒素と水からのアンモニア合成システムの開発

研究課題名(英文)Development of ammonia synthesis systems from nitrogen and hydrogen molecules

研究代表者

山内 美穂 (YAMAUCHI, Miho)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授

研究者番号：10372749

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：湿式法により、CuPd合金およびRuナノ粒子を作製し、TiO<sub>2</sub>に担持して触媒を調製した(Ru/TiO<sub>2</sub>, CuPd/TiO<sub>2</sub>)。メタノール存在下において作製した触媒に紫外光照射することにより水素が発生することを確認した。次に、Ru/TiO<sub>2</sub>上で光分解により得られた水素と窒素分子からのアンモニアの合成試験を行った。犠牲試薬としてメタノールを添加し、窒素ガスをバブリングしながら光を照射するとしいない場合に比べて、アンモニア濃度が増大することがわかった。CuPd/TiO<sub>2</sub>でも同様な結果が得られた。以上の結果より、光分解発生水素と窒素の反応によりアンモニアが合成されることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：CuPd alloy and Ru nanoparticles were produced by chemical reduction method and photocatalysts were prepared by mounting these nanoparticles on TiO<sub>2</sub>, an oxide semiconductor support (CuPd/TiO<sub>2</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub>). We performed hydrogen evolution reactions by irradiating UV light to the prepared catalysts in the presence of methanol as a sacrificial reagent. Next, ammonia synthesis on Ru/TiO<sub>2</sub> was conducted. Under UV irradiation, ammonia concentrations were found to increase with reaction time in the reaction solution with N<sub>2</sub> bubbling, while little increase was observed without irradiation. Moreover, we confirmed ammonia generation on CuPd/TiO<sub>2</sub> under similar conditions as mentioned above. These results suggest that ammonia can be prepared from nitrogen gas and photocatalytically generated hydrogen on photocatalysts.

研究分野：固体化学、ナノ科学、触媒化学

キーワード：アンモニア ナノ合金 光触媒 水素発生

### 1. 研究開始当初の背景

肥料の原料であるアンモニアは人口問題、食料問題を抱える現代の戦略物質であり、かつ、クリーンなエネルギー源としても注目されている。室温で気体である水素は体積あたりのエネルギー密度が低く、貯蔵と輸送に関わる多大なコストの為に実用化は困難であるが、一方、液体としての輸送が可能なアンモニアは最も実用化に近いクリーンなエネルギー媒体としても注目されている。工業的にはハーバー・ボッシュ法（従来法）により窒素ガスと水素ガスより製造されるが、その製造コストの大部分が天然ガス由来の水素ガス製造に関わるものであため、従来法で製造されたアンモニアを使う限り、二酸化炭素排出量削減にはつながらない。真にエネルギー問題を解決するには、化石由来原料に頼らない、新しい概念によるアンモニアの製造法の確立が重要である。

### 2. 研究の目的

アンモニア合成触媒と光触媒の複合触媒を作製し、光をつかった水と窒素からのアンモニア合成システムの構築を試みる。具体的には、高効率アンモニア合成活性を示すナノ合金触媒の開発およびナノ合金触媒と光触媒の複合体を作製し、光照射によって水から発生した水素と窒素ガスからのアンモニア合成に挑戦する。

### 3. 研究の方法

窒素分子との相互作用が大きい金属に水分解水素発生能を有する光触媒を組み合わせることで、窒素ガスと水由来の水素からアンモニアの合成するための触媒を作製する。まず、アンモニア合成に最も高い活性をしめすRuナノ粒子と酸化物半導体との複合触媒を作製し、光エネルギーを利用した窒素と水からのアンモニア合成を試みる。申請者は、これまでに、原子レベルで固溶させたCuPdを用いることで、水分解発生期水素と硝酸から高選択的にアンモニアを生成することに成功している。本研究では、CuPd合金粒子を窒素ガスからのアンモニア合成に利用する。

### 4. 研究成果

はじめに、粒径制御のための保護被覆剤存在下で Ru および CuPd 粒子の合成を行った。アンモニアの合成試験を精密に行うには、窒素を含まない試薬を原料にして触媒を調製する必要がある。そこで、本研究では、ナノ粒子の粒径制御を行うための被覆剤として、ポリエチレングリコール(PEG)とヒドロキシエチルセルロース(HEC)を選択した。PEGあるいは HEC を用いて作製した CuPd ナノ粒子の TEM 写真を比較すると、PEG を用いて合成した場合は、粒子同士が凝集して大きな塊となっていた(図1左)。一方、HEC を用いた場合は粒子が分散して存在することが明らかとなった(図1右)。作製したナノ粒子の粉

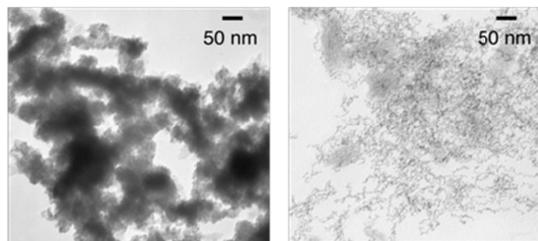


図1 ポリエチレングリコール(左)とヒドロキシエチルセルロース(右)を用いて作製した CuPd ナノ合金の TEM 像。

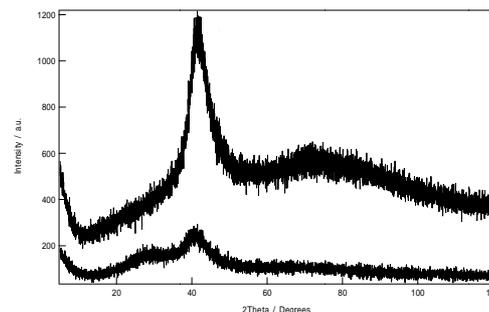


図2 ポリエチレングリコール(上)とヒドロキシエチルセルロース(下)を用いて作製した CuPd ナノ合金の XRD パターン。

末 XRD パターンを図2に示す。どちらの保護剤を利用した場合も、バルクの Ru とは異なる構造のないブロードな回折パターンが観測された。これは、作製したナノ粒の結晶子サイズが極めて小さいためである。とくに、HEC を用いて作製した場合は、サイズが小さく、構造がバルクの六方最密構造から少しずんでいることも推測される。

そこで、HEC 保護 CuPd ナノ粒子と Ru ナノ粒子を触媒として選択した。これらのナノ粒子を水溶液中で酸化物半導体光触媒であり TiO<sub>2</sub>(P25)と混合し、ナノ合金と酸化物を複合化させた。濾過後の生成物を乾燥することでナノ粒子担持光触媒を作製した。作製したそれぞれの光触媒上では、メタノール存在下に

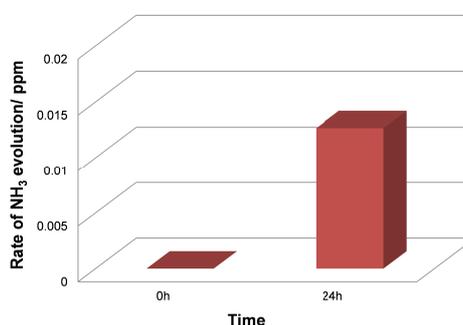


図3 Ru 担持 TiO<sub>2</sub> 上での光水分解発生期水素と窒素ガスによるアンモニア合成。

において紫外光照射することにより、水素が発生することを確認した。

次に、Ru ナノ粒子担持酸化チタン上での光水分解により得られた水素と窒素分子からのアンモニアの合成試験を行った。まず、ガラス製の閉鎖循環装置に水に分散させた Ru ナノ粒子担持酸化チタン触媒を含む反応容器を取り付けた。また、犠牲試薬としてメタノールを添加した。反応溶液に窒素ガスをバブリングしながら光を照射すると、窒素ガスをバブリングしない場合に比べて、アンモニア濃度が增大することがわかった(図3)。

同様に、CuPd ナノ合金担持 TiO<sub>2</sub> に紫外光を照射したところ、アンモニアの生成量は反応時間に応じて増加する明らかとなった。以上の結果より、光照射により、水から生成する水素と分子状の窒素からアンモニアが生成することが明らかとなった(図4)。

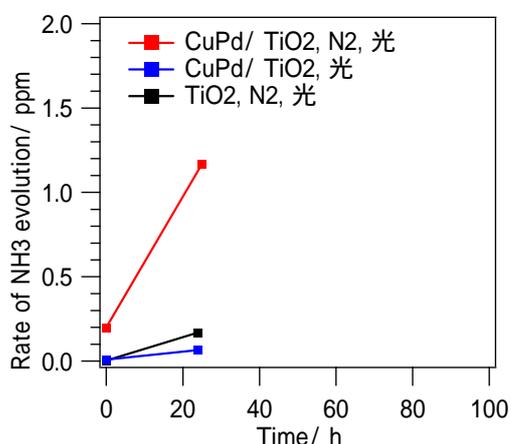


図4 CuPd/TiO<sub>2</sub> 上での光水分解発生期水素と窒素ガスによるアンモニア合成(メタノール存在下)。

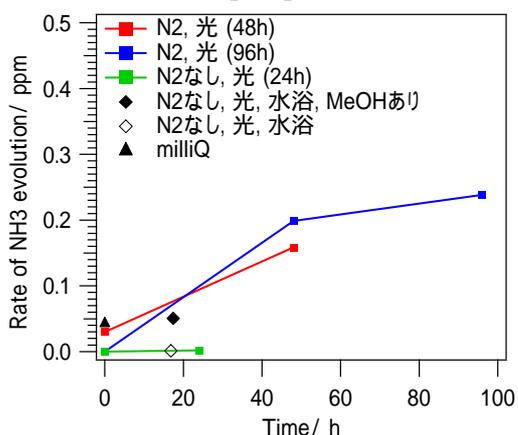


図5 CuPd 合金ナノ粒子を SrTiO<sub>3</sub> に担持した触媒上での光水分解発生期水素と窒素ガスによるアンモニア合成。

TiO<sub>2</sub> は、水を酸化する能力がないないため、光エネルギー吸収にともなって生成する水

素を消滅されるためのアルコールなどの犠牲剤の添加が必要となる。更なる活性の向上を目指して、紫外光の照射により水を水と酸素に分解する能力をもつナノ合金担持 SrTiO<sub>3</sub> を既報にならぬ作製した。さらに、CuPd 合金ナノ粒子が SrTiO<sub>3</sub> に担持された触媒を作製した(CuPd/SrTiO<sub>3</sub>)。CuPd/SrTiO<sub>3</sub> 上での、様々な条件下でのアンモニア合成を試みた。N<sub>2</sub> を流通させた場合は、犠牲試薬であるメタノールを加えない場合であっても、時間とともに、わずかながらも NH<sub>3</sub> の生成を確認することができた(図5)。

現状では、生成する NH<sub>3</sub> の量は少量である。これは、反応温度と水溶液に固溶する窒素ガスの濃度が低いためであると考えられる。今後、反応システムを改良することで、アンモニア合成効率を向上することができると期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

<sup>1</sup> M. Yamauchi, M. Heima, M. Sadakiyo, Development of nanoalloy catalysts for realization of carbon-neutral energy cycles, Materials Science Forum, 783-786, 3046-2050 (2014). 査読有 DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786

<sup>2</sup> M. Yamauchi, Proceedings of the International Symposium on Science Explored by Ultra Slow Muon, 2, 10305 (2013). 査読有 DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSCP.2.010305>

<sup>3</sup> M. Okada, J. Nakahigashi, A. Fujita, M. Yamauchi, A. Kamegawa, "New useful function of hydrogen in materials", J. Alloys. Compd., 580, s401-s405 (2013). 査読有 DOI:10.1016/j.jallcom.2013.03.225

〔学会発表〕(計5件)

<sup>1</sup> M. Yamauchi, Nano-scale Materials Development for Carbon Neutral Energy Cycles, THERMEC2013, 2013年12月04日 ~ 2013年12月04日, Las Vegas, USA.

<sup>2</sup> 山内美穂, "金属ナノ粒子の構造ダイナミクス", 実験化学との交流シンポジウム, 2013年11月06日 ~ 2013年11月06日, 京都大学福井謙一記念研究センター, 京都.

<sup>3</sup> M. Yamauchi, Hydrogen-Related Properties of Metal and Alloy Nanoparticles, International Symposium on Science Explored by Ultra Slow Muon, 2013年10月10日 ~ 2013年10月11日, Kunibiki messe, Shimane.

4 山内美穂, ナノ合金の構造制御と機能性創出, 新学術領域「配位プログラム」研究会, 2013年07月27日～2013年07月27日, 東京大学小柴ホール, 東京.

5 Miho Yamauchi, Ryu Abe, Tatsuya Tsukuda, Green Ammonia Synthesis from Nitrate with Photocatalytically-Generated Hydrogen on CuPd/TiO<sub>2</sub>, the 7th edition of the International Conference on Environmental Catalysis (ICEC 2012), 2012年09月02日～2012年09月06日, Lyon, France.

〔図書〕(計1件)

<sup>1</sup> 山内美穂, 金属ナノ・マイクロ粒子の最新技術と応用, シーエムシー出版, 2013.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

国内外の別:

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://i2cner.kyushu-u.ac.jp/~yamauchi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山内 美穂 (YAMAUCHI, Miho)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所, 准教授

研究者番号: 10372749