

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810033

研究課題名(和文)酸水化物による水素化触媒反応の開拓

研究課題名(英文)New hydrogenation catalysts based on oxyhydrides

研究代表者

小林 洋治 (Kobayashi, Yoji)

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号：20584840

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)：アンモニア合成に関しては、酸水素化物を担体を使用すると、酸化物に比べて活性が数倍から数十倍向上することが確認された。活性以外の面でも、活性化エネルギーの現象、水素被毒への耐性など様々な効果が確認できた。さらに、Fe, Ruなどを担持せずとも、一部の酸水素化物のみでも触媒反応が進行することが確認でき、全く新しいTi系触媒の発見に至った。アンモニア合成反応以外でも、二酸化炭素の水素化(メタン生成)では酸水素化物担持触媒の優位性を示せた。その他、アンモニア分解反応の速度論的解析を通して、酸水素化物触媒全体に対する総合的な理解が深まった。

研究成果の概要(英文)：For NH₃ synthesis, we have demonstrated that changing the catalyst support to an oxyhydride results in the activity increasing by one or two orders of magnitude. Apart from activity, we have also determined that oxyhydride catalysts differ greatly in terms of activation energy and reaction orders. Furthermore, we have found that even without Fe or Ru (typical catalyst metals), bare Ti-based oxyhydrides have catalytic activity, indicating the first case of Ti-based heterogeneous catalysts for ammonia synthesis. We have also made progress in other reactions, such as the hydrogenation of CO₂ to methane, where again we found oxyhydride supports to result in increased activity. Based on kinetic studies for these two reactions, on top of NH₃ decomposition, we have started to acquire a holistic understanding on these oxyhydrides as catalytic materials.

研究分野：無機材料化学

キーワード：触媒 無機材料

1. 研究開始当初の背景

アンモニア合成、CO 水素化、CO₂ 水素化反応などの不均一触媒では、酸化物の触媒担体は表面積の提供や間接的な電子的効果の発現など、脇役的な存在であった。

申請者は近年、Ti 系の酸水素化物 (H-を有する酸化物)を開発した。Ti 系酸水素化物は 400-500°C で H₂, NH₃ などの解離・分解が可能である。

2. 研究の目的

上記の独自の反応性を活かして、本研究では、水素・窒素などのガス種と直接反応し、従来の酸化物担体とは桁違いスピルオーバー効果を有する触媒を提案した。最終的には、担持金属がゼロであり、酸水素化物が直接反応に寄与するアンモニア合成、CO 水素化、CO₂ 水素化反応を目標に新しい触媒系を構築することが目的であった。

3. 研究の方法

酸水素化物 BaTiO_{3-x}H_x は、以前の論文で報告通り、CaH₂ および BaTiO₃ の固相合成により得た。Ca, Sr, 体はクエン酸法を用いて酸化物を得たのち、酸水素化物に変換した。得られた酸水素化物に Ru, Fe, Co などを含浸担持し、自作の流通式固定床職場試験装置にとり活性・反応次数を調べた。

4. 研究成果

かねてから、400°C で気相中の N₂, H₂ が BaTiO_{3-x}H_x と反応することがわかっていたので、N₂/H₂ 混合気流下で NH₃ 合成にいたるか、実験を行った。実験には 50 気圧まで昇圧可能な装置を製作し (高圧認定品を使用)、様々な触媒・反応条件の組み合わせで実験を行った。

触媒としては、BaTiO_{3-x}H_x (H 量を変化させたもの)、Ba-Ca-Sr と A サイトを置換させたものを担体とした。担持金属では、一般的によく使われている Ru, Fe, Co 微粒子を用いた。また、後述のように、金属を一切担持せずとも、BaTiO_{2.5}H_{0.5} や TiH₂ のみでも触媒活性が出る事が確認され、これらの触媒や類似物質も試された。

活性の比較を下に示す。まず Fig. 1 では、上から下に、Fe, Co, Ru を担持した場合の比較をした。Fe/BaTiO_{2.35}H_{0.65} と Fe/BaTiO₃ を比較すると、活性におよそ 70 倍の差があり、Co 系では 400 倍も活性の違いが現れた。Ru は極めてよく研究されているアンモニア合成触媒であり、現在までも多くの Ru-Cs/MgO 触媒、あるいは Ru/BaTiO₃ 触媒の例があった。しかし、これにヒドリドを加えていくと、水素量が H_{0.35}, H_{0.49} と上がるに従い、活性も向上し、最終的には Ru/BaTiO₃ の活性 (4 mmol · g⁻¹ · h⁻¹) の 7 倍の活性 (28 mmol · g⁻¹ · h⁻¹) がでた。また、特筆すべきは、酸水素化物担体を使用した場合 (Fe/BaTiO_{2.35}H_{0.65})、Fe でも従来の Ru 触媒を超える活性が出たこと

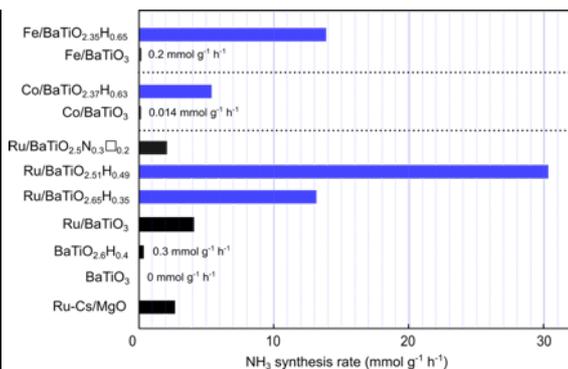


Fig. 1 アンモニア合成における、各種担持触媒の活性 (400°C, 50 atm)

Table 1 各種触媒の活性化エネルギーと反応次数

Catalyst	E _a (kJ/mol)	N ₂ order, α	H ₂ order, β	NH ₃ order, γ
Fe/BaTiO ₃	131 / 103	1.24 (±0.09)	0.93 (±0.05)	-0.52 (±0.09)
Fe/BaTiO _{2.4} H _{0.6}	72 / 54	0.5 (±0.1)	0.7 (±0.1)	-1.1 (±0.2)
Fe/C	143	0.9	1.5	-1.0
KM1	70	0.9	2.2	-1.5
Co/C	149	0.8	-0.4	-0.3
Ru/BaTiO ₃	141 / 50	1.2 (±0.2)	-0.89 (±0.02)	-0.19 (±0.05)
Ru/BaTiO _{2.5} H _{0.5}	115 / 69	0.70 (±0.08)	0.2 (±0.1)	-0.64 (±0.04)
Cs-Ru/MgO	109	0.8	-0.2	0.0
Cs-Ru/MgO		1.14 (±0.08)	-1.5 (±0.2)	-1.0 (±0.2)
Ru/C12A7:O ²⁻	105	1.00	0	-0.25
Ru/C12A7:e ⁻	49	0.46	0.96	-1.00
Ru/C12A7:H ⁻		1.00	-0.63	-0.60
Ru/Ca ₂ N:e ⁻	60	0.53	0.79	-1.03
Ru/CaH ₂	51	0.55	0.87	-0.72

(活性化エネルギーは 320-400°C, 他はすべて 400°C, 50 atm で測定)

が言える。

前述のとおり、このほかにも CaTiO_{3-x}H_x, SrTiO_{3-x}H_x 担体を使用した実験も行った。その結果、酸化物体に比べいづれもやはり活性の向上は確認されたが、全体的には Ba 体には及ばなかった。通常アンモニア合成触媒には塩基性担体がよいとされている。BaTiO_{3-x}H_x 担体でも、塩基性が H- だけではなく、A-site の Ba から発揮されている可能性がある。

触媒を評価するにあたり、活性ではなく、活性化エネルギーや反応次数などのパラメーターでも比較が可能である。これらのパラメーターは触媒により大きく違い、触媒の「毛色」がはっきりするとともに反応の細かい素反応を考えながら活性の変化を議論できる。Table 1 に、各触媒の活性化エネルギー・反応次数をまとめた。Fe, Ru では明らかに違う傾向があるので、分けて議論する必要がある。

まず、Fe の場合であるが、活性化エネルギーが半減しており、N₂ に対する反応次数もおよそ半減している。NH₃ 合成の律速段階は N₂ 分子の結合乖離とされており、これに見かけの活性化エネルギーが決まり、また、N₂ に対する反応次数もおよそ 1 となることが多い。表に記されている従来の Fe 触媒 (Fe/C, KM1) などではそれがはっきりとわかり、Fe/BaTiO₃ に関しても同様である。しかし、Fe/BaTiO_{2.4}H_{0.6} では反応次数が 0.5 となり、また、活性化エネルギーが 120 kJ/mol からおよそ 60 kJ/mol へ大きく減少した。このような例は、ごく近年発表されたエレクトライド触媒のみで見られることである。エレクトライド触媒では N₂ 結合が

あまりにも促進されるあまり、律速段階が N-H 結合生成へ変化しているとされている。本酸水素化物触媒でも、Fe を担持した場合はそのような現象が起きている可能性がある。

次に、Ru を比較する。Cs-Ru/MgO やその他酸化物に担持した Ru 触媒は、水素との高い親和性の為、反応中の高圧条件下では表面が過剰に水素に覆われ、水素被毒を起こす。つまり、水素の分圧が相対的に上がるほど、活性が低くなってしまいう傾向があり、これが水素に対する負の反応次数として現れる。しかし、Ru/BaTiO_{2.5}H_{0.5} 触媒では、反応次数が 0.2 と正の値をとり、Ru/BaTiO₃ (-0.89)、Cs-Ru/MgO (-0.9, -1.5) と大きく違う結果が出た。我々の BaTiO_{3-x}H_x は、格子中のヒドリドが、気相中の水素と容易に交換することを以前から同位体交換実験により確認している。おそらく、担体が水素のスピルオーバーパスとなり、Ru 表面が過剰量の不動水素により被毒するのを軽減していると思われる。

BaTiO_{2.5}H_{0.5} 担体が H₂ (や N₂) とヒドリド交換し、それがアンモニア合成反応に役立っていることがわかった。「それならば、いっそのこと Ru 粒子なしでも、触媒反応は進行するのでは？」という仮説のもと、Ru などを一切担持していない BaTiO_{2.5}H_{0.5} 粉末 (表面積 10 m²/g 程度) その結果、BaTiO₃ が不活性なのに対して、BaTiO_{2.5}H_{0.5} 粉末では明らかに触媒活性が見られた。さらに、CaH₂ は不活性、TiH₂ は活性、ということもわかり、Ti と H⁻、という組み合わせが不可欠であることがわかった (Fig. 2)。

錯体を使った、N₂ 分子活性化の分野では、

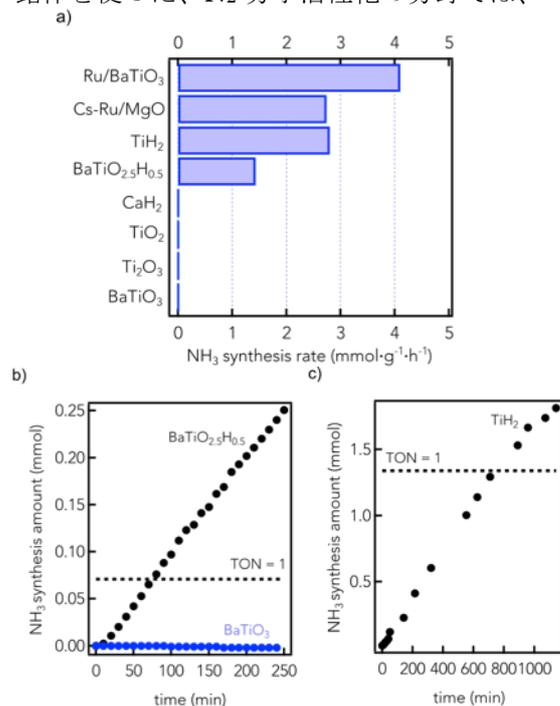


Fig. 2 a) Fe, Ru など無担持の触媒の活性比較 b) BaTiO_{3-x}H_x 触媒の活性の経時変化 c) TiH₂ 触媒の活性の経時変化

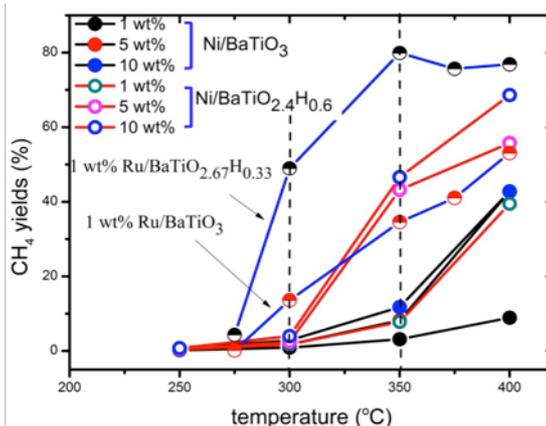


Fig. 3: CO₂ の水素化(CH₄ 生成)における、触媒活性の温度変化

近年ヒドリド錯体が外部からの還元剤を必要としないこと、そして Ti, Mo, Zr などの前期遷移金属クラスター錯体が N₂ 分子の活性化に有効なことがわかってきた。本研究で発見された Ti-H 系固体触媒は、錯体触媒と固体触媒の融合、という観点からも意義がある。

(1) CO₂ 水素化 (メタン生成) 触媒

CO₂ の水素化は以前より塩基性担体で研究が進められており、かつ反応系がおよそ還元雰囲気下にあるため本触媒の適用に向いていると判断し、実験を行った。従来から Ni, Ru 担持が行われており、本研究でも Ni/BaTiO₃, Ni/BaTiO_{2.4}H_{0.6}, Ru/BaTiO₃, Ru/BaTiO_{2.67}H_{0.33} 触媒を比較し、速度論的な考察も行った。まず活性の比較を Fig. 3 に示す。

温度を上げるに従い、どの触媒も CH₄ 平衡濃度へ向い、活性が上がる。その中でも、特に 300-350°C 程度の温度域での活性に触媒間のばらつきがあり、Ru/BaTiO_{2.67}H_{0.33} vs. Ru/BaTiO₃ (青、実線) Ni/BaTiO_{2.4}H_{0.6} vs. Ni/BaTiO₃ (青丸と青白抜丸が顕著) にて大きく活性が違い、酸水素化物触媒の優位性が確認された。

また、この反応では生成物として H₂O が発生し、それによる酸水素化物の酸化が懸念された。しかし、寿命試験などを行った結果、この温度域では触媒の再酸化はさほど問題にはならなかった。

(2) ヒドリドアニオン拡散の定量評価

アンモニア合成反応では、H₂ による反応次数解析により、酸水素化物担体が外界と水素のやりとりをしていることが示唆された。また、CO₂ の水素化反応でも H₂ に対する反応次数に変化が見られた。これにより、担体と外気での H₂ のやりとりや、粒子内でのヒドリド拡散を、より定量的に評価し、様々な酸水素化物を比較するツールが必要となった。

そこで、BaTiO_{2.5}H_{0.5} 試料に D₂ ガスを流しながら昇温させ、H/D 交換に伴う活性化

エネルギーを算出する実験を行った。一定の速度で昇温を続けると、H/D 交換が盛んに進む温度で HD がピークとして放出される (Fig. 4a)。このピーク温度(およそ 400~450°C 前後) は昇温速度に依存するのだが、両者は Kissinger 式という関係式で関連付けられている。その式を元に、H/D 交換の活性化エネルギーを算出することができる (Fig. 4b 参照)。本手法は電子伝導性のある試料、や磁性試料など、交流インピーダンスや NMR と従来の手法では測れなかった試料にも適応できる。今後、酸水素化物触媒の領域全体の発展の加速と、イオニクスなど他分野への応用も期待できる結果となった。

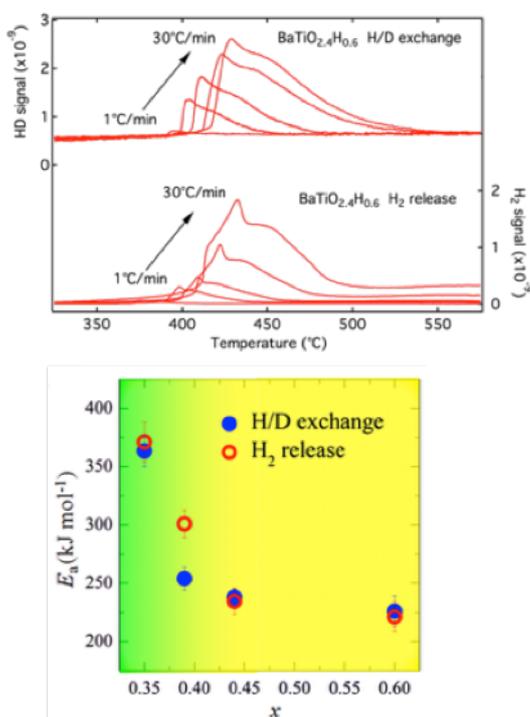


Fig. 4: a) H/D 交換、及び H₂ の放出ピーク b) BaTiO_{3-x}H_x における H/D 交換 (および H₂ 放出) の活性化エネルギー

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 7 件)

1. Ya Tang, (Yoji Kobayashi), Catalytic Ammonia Decomposition over BaTiO_{3-x}H_x-supported Ru Catalysts, 第 97 回日本化学会春季年会、2017 年 3 月 18 日、慶應大学 (神奈川県・横浜市)
2. Ya Tang, (Yoji Kobayashi), Hydride-enhanced CO₂ Methanation: BaTiO_{2.4}H_{0.6} as a New Support, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016 年 9 月 9 日、広島大学 (広島県・東広島市)
3. Yoji Kobayashi, A Highly Effective Catalyst Based on Hydride Insertion into an Oxide, Gordon Research Conference in Inorganic Chemistry, 2016 年 6 月 22 日、New London (USA)

4. Ya Tang, (Yoji Kobayashi), Effect of the A-site on Ammonia Synthesis with Perovskite Oxyhydride-supported Ru Catalysts, Pacifichem 2015, 2015 年 12 月 18 日、Honolulu (USA)
5. 内田善規、(小林洋治) 「金属担時酸水素化物触媒を用いたアンモニア合成」、日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、2015 年 9 月 17 日、富山大学 (富山県・富山市)
6. 増田直也、(小林洋治) 「酸水素化物を用いた新規アンモニア合成触媒」、日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、2015 年 9 月 17 日、富山大学 (富山県・富山市)
7. Yoji Kobayashi, Chemical Applications of Hydride Lability in a Titanium Oxyhydride, E-MRS, 2015 年 5 月 12 日、Lille (France)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 洋治 (KOBAYASHI, Yoji)

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号：20584840