

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリア
アの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出」
研究課題「エネルギーキャリアとしてのアンモニアを
合成・分解するための特殊反応場の構築に関する
基盤技術の創成」

研究終了報告書

研究期間 2013年 10月～2019年 3月

研究代表者：永岡 勝俊
(大分大学理工学部 准教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

海外で再生可能エネルギーを用いて生成した電力や水素を何らかの化学物質に蓄え、日本まで運搬した後に、消費地で再び水素を取り出し、これを高効率な分型電源である燃料電池による発電や、燃料として直接利用することが期待されている。本研究では、20 °C、0.8 MPa程度で簡単に液化でき、水素含有量やエネルギー密度が高く、カーボンフリーなエネルギーキャリアとして有望なアンモニアを研究対象とし、温和な条件でアンモニアを合成する触媒と、常温でアンモニアと酸素(空気)を触媒に供給するだけで水素を製造できる革新的なプロセスの研究開発に取り組んだ。研究成果の概要は以下のとおりである。

アンモニア合成触媒の創成では、再生可能エネルギーから生成した水素の利用に適した温和な条件で高活性を示す触媒を開発した。まず、第一世代触媒として、Ru/Pr₂O₃が非常に高活性であることを見出した。実験的手法と計算科学的な手法によって、この触媒ではRuが粒子状ではなく低結晶性のナノレイヤーとして担持されていること、Pr₂O₃が高い塩基性を有することによって、律速段階である窒素分子の吸着解離が促進され高い活性を示すことが明らかとなった。この触媒については、ラボスケールの速度解析情報をもとに反応モデルを構築し、実用展開につながる10倍以上の大きさの反応器の出口ガス組成のシミュレーションにも成功した。次に、計算科学的手法により、希土類酸化物を担体とした触媒では、担持Ru触媒での最大の課題である水素被毒が緩和されることが示唆された。そこで、希土類酸化物担体に注力し、単独の希土類酸化物のみならず、複合希土類酸化物を用い触媒の開発を続けた。その結果、第二世代触媒としてRu/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}、第三世代触媒としてRu/Ba_{0.1}/La_{0.45}Ce_{0.45}O_{1.68}を用い、非常識であるが反応温度よりもはるかに高温の650-700°Cで前還元すると、非常に高いアンモニア合成活性が得られることを見出した。後者の触媒のアンモニア合成速度は最終目標値である3 L h⁻¹ g⁻¹に達し、取り扱いが容易で工業化に適した酸化物担持Ru触媒としては世界最高値を示した。ここでは、強塩基性酸化物を含む耐熱性の希土類複合酸化物にRuを担持した触媒を用い、非常に高温で還元することで、Ruと担体の強い相互作用、いわゆるStrong Metal Support Interaction (SMSI)を誘起しその動的作用を利用することで高活性なアンモニア合成サイトを発現させるという触媒設計指針を創出できた。この設計指針を発展させることで、さらなる高活性触媒の開発が期待される。

アンモニア分解プロセスの創成では、触媒の酸点でのアンモニアの吸着熱、あるいは還元した触媒の酸化熱といった触媒の自己発熱を利用することで、室温でアンモニアと酸素(空気)を触媒に流すだけで無加熱・瞬時にアンモニアを分解し水素を製造できる常温駆動(コールドスタート)プロセスの構築について検討した。まず、アンモニア分解で高活性を示すRu触媒に注目し、アンモニアの吸着熱利用ではRu/ γ -Al₂O₃を用いることで目標とするプロセスの構築に成功した。さらに、詳細なキャラクターゼーションによって、アンモニアの吸着熱利用の場合、強い酸点と高比表面積を有する担体が適しているという知見を得た。この設計指針に従い、担体としてアンモニアより大きな細孔と酸点を多く有するゼオライトを用いたところ、実用上重要なコールドスタートに必要な前処理温度の低下、省貴金属化につながるRu担持量の低減に成功した。一方、還元した触媒の酸化熱を利用する場合には、Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂を用いることで全てのサイクルで一切の加熱処理を必要としない実用上非常に意義のあるプロセスの構築に成功した。しかしながら、加速劣化試験の結果、Ru触媒ではプロセスを大型化した際に、高温でRuが酸化され昇華してしまう可能性があることが分かった。そこで、上記の作動原理を利用し、非Ru系触媒の開発に取り組んだところ、Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂などいくつかの有望な触媒系を見出し、最終目標を達成した。

本研究で得たアンモニア合成・分解の成果を基に、さらに企業との協働を経ることで、アンモニアをエネルギーキャリアとした再生可能エネルギーの高度利用が可能となり、20世紀に人工合成が可能になり食糧危機から人類を救ったアンモニアが、21世紀にはエネルギー危機から人類を救うことになるかと期待される。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1.

概要:

触媒の酸点でのアンモニアの吸着熱、あるいは還元した触媒の酸化熱といった触媒の自己発熱を利用することで、室温でアンモニアと空気を流すだけで無加熱・瞬時にアンモニアを分解し水素を製造するプロセスの創成に成功した。また、このようなアンモニア酸化分解による水素製造のコールドスタートプロセスが、その自己発熱によって、触媒層温度がアンモニア燃焼の開始温度まで上昇することで達成されることを明らかにした。特に吸着熱利用型のプロセスに関しては、その研究内容が Science の姉妹誌である Science Advances 誌に採択された。

2.

概要:

発表時点で世界最高レベルのアンモニア合成活性を示す Ru/Pr₂O₃ の開発に成功した。この触媒では、Ru が粒子状ではなく低結晶性のナノレイヤーとして担持されていること、Pr₂O₃ が高い塩基性を有することによって、律速段階である窒素分子の吸着解離が促進され高い活性を示すことが明らかとなった。これらの結果をまとめた論文は RSC のフラッグシップジャーナルである Chemical Science 誌に採択された。また、この触媒は水素被毒を受けにくいいため、反応圧の上昇とともに活性が向上することを見出した。

3.

概要:

酸化物担持 Ru 触媒として世界最高の性能を示すアンモニア合成触媒として、Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} の開発に成功した。Ru/Pr₂O₃ の開発の過程で獲得した知見をベースに、熱安定性の高い複合希土類酸化物に注目し、高温還元処理を施すことによってカチオンの価数を制御、SMSI を発現させ、これによって担体から Ru への電子供与能を高めることで、優れたアンモニア合成活性を発現させることができた。この研究内容は RSC の旗艦誌である Chemical Science 誌に採択された。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1.

概要:

先ず、触媒の酸点でのアンモニアの吸着熱、あるいは還元した触媒の酸化熱といった触媒の自己発熱を利用することで、室温でアンモニアと酸素(空気)を Ru 触媒に供給するだけで無加熱・瞬時にアンモニアを酸化分解し水素を製造するプロセスの創成に成功した。そして、このときのコールドスタートメカニズムを詳細に解析し、この知見を応用することで、非 Ru 系触媒として Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ を見出した。この触媒では、全てのサイクルで一切の加熱処理を必要としないという、実用上非常に意義のあるプロセスの構築に成功した。

2.

概要:

酸化物系担持 Ru 触媒としては世界最高レベルの高活性アンモニア合成触媒として、Ru/Pr₂O₃ および Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} の開発に成功し、中間目標および最終目標値を上回るアンモニア合成速度を達成した。そして、耐熱性の希土類複合酸化物に Ru を担持した触媒を用い、非常に高温で還元することで、Ru と担体の強い相互作用、いわゆる Strong Metal Support Interaction (SMSI) が最適化され、高いアンモニア合成活性が発現するという触媒設計指針を創出できた。

3.

概要:

アンモニア合成ではラボスケールの速度解析情報をもとに反応モデルを構築し、開発触媒を用いた小～中触媒量の固定層型流通式反応器の出口ガス組成をシミュレーションすることに成功した。得られた成果は開発触媒の実用展開に向けたポテンシャルを見極める上で非常に重要なデータであり、企業との共同研究を経て、基礎研究から企業開発へとステップアップを図るための重要な足掛かりとなる。

<代表的な論文>

- ① K. Nagaoka, T. Eboshi, Y. Takeishi, R. Tasaki, K. Honda, K. Imamura, K. Sato, Carbon-free H₂ production from ammonia triggered at room temperature with an acidic RuO₂ / γ -Al₂O₃ catalyst, *Sci. Adv.*, **3** (2017) e1602747.
- ② K. Sato, K. Imamura, Y. Kawano, S. Miyahara, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Nagaoka, A low-crystalline ruthenium nano-layer supported on praseodymium oxide as an active catalyst for ammonia synthesis, *Chem. Sci.*, **8** (2017) 674-679.
- ③ Y. Ogura, K. Sato, S. Miyahara, Y. Kawano, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, S. Hosokawa, K. Nagaoka, Efficient ammonia synthesis over a Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} catalyst pre-reduced at high temperature, *Chem. Sci.*, **9** (2018) 2230-2237.

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「永岡」グループ

研究代表者: 永岡 勝俊 (大分大学理工学部 准教授)

研究項目

・新規アンモニア分解・合成反応場の構築

② 「杉本」グループ

主たる共同研究者: 杉本 学 (熊本大学大学院先端科学研究部 准教授)

研究項目

・アンモニア分解・合成触媒に関する理論解析と触媒設計

③ 「中坂」グループ

主たる共同研究者: 中坂 佑太 (北海道大学大学院工学研究院 助教)

研究項目

・アンモニア分解・合成プロセスに関するモデリング

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

領域内のアンモニア関連の研究者の連携と情報交換を図る目的で 2015 年 10 月 30 日に“第 1 回アンモニア合成・利用研究会”を開催した。その後、参加者を増やしながら活動を続け、今年度も 11 月に第 4 回目の開催を予定している。また、それ以外の領域内研究者とも活発に情報交換を行っており、西村 T とは今後の共同研究を見据えて 2018 年の 3 月に連携会議を行った。

触媒の特性解析については、研究領域外・チーム外の研究者とも協働を行っている。高分解能電子顕微鏡を用いた触媒機能の解明においては、CREST の領域間連携として元素戦略領域・北川 T のメンバーである九州大学工学研究科の松村教授らのグループと協働し、開発した第 1 世代触媒 ($\text{Ru}/\text{Pr}_2\text{O}_3$) の構造を明らかにした。その後も更に連携を深めており、開発した第 2 世代触媒 ($\text{Ru}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75-x}$) についても共著で論文を発表したほか、松村グループは独自に CREST (革新的触媒) の研究課題が採択された。また、京都大学 触媒・電池元素戦略拠点の細川准教授と連携し、X 線を用いた構造解析を結晶学的な観点から実施している。

アンモニア分解に関して、プロセスの実用化に向けた共同研究を企業 A 社と開始しており、H31 年度以降の産学連携型予算の申請を検討している。

アンモニア合成について、複数の企業が研究室を訪問され、アンモニア合成触媒について意見交換を行った。特に第 2 世代触媒 ($\text{Ru}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75-x}$) に関するプレスリリース以降の反響が大きく、現在企業 C 社、D 社、E 社を軸に CREST 終了以降の研究パートナーとなってもらうべく交渉を進めている。