

**「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための
革新的基盤技術の創出」研究領域 領域活動・評価報告書**
—平成28年度終了研究課題—

研究総括 江口浩一

1. 研究領域の概要

本研究領域は、再生可能エネルギーを安定的・効率的に利用する水素エネルギー社会の実現に向け、再生可能エネルギーを化学エネルギーの貯蔵・輸送の担体となるエネルギーキャリアに効率的に変換し、さらに、エネルギーキャリアから電気エネルギー、水素、動力等を取り出して利用する基礎的・基盤的技術の創出を目指します。そのために、電気化学・触媒化学・材料科学・プロセス工学といった分野の垣根にとらわれない異分野間の融合型研究を推進します。例えば、風力・太陽光などの再生可能エネルギーを利用してエネルギーキャリアを効率的に直接合成するための電解合成、触媒合成、電極・反応場材料に関する研究、太陽熱・地熱を用いた熱化学プロセスによりエネルギーキャリアを合成するための研究を対象とします。また、エネルギーキャリアを燃料として用い電気エネルギーを取り出す直接燃料電池や、エネルギーキャリアから低温で高効率に水素を取り出す脱水素技術に関する研究も含まれます。

本研究領域では、研究が先行している有機ハイドライド、アンモニアを水素含有率、変換効率、安全性において凌駕する新規エネルギーキャリアの合成・利用に資する先導的な研究を推奨します。一方で、これら既知のエネルギーキャリアを対象とする研究であっても、これまで想定されてきた合成・利用・貯蔵運搬方法とは異なる、新たな着想に基づく独創的な技術であれば、本研究領域の対象とします。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 4件(内、大挑戦型0件)

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

1) 選考は、「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出」領域に設けた選考委員 10 名の協力を得て、研究総括が行う。

2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。

3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準 (URL : <http://www.jst.go.jp/pr/info/info986/sankou2.html>) の他、以下の点を重視した。

- (1) エネルギーキャリアはその候補物質や製造方法、利用システムなど、さきがけにふさわしい革新的、挑戦的な課題を重視して採択する。
- (2) 将来のエネルギーキャリアとしての実現性や、エネルギーシステムへの導入の優位性、将来、量的に許容される可能性が十分ある点も重要視する。
- (3) さきがけは個人型研究を対象としており、エネルギーキャリアの新領域を開拓していく意欲にあふれ、柔軟に対応しながら課題の解決、社会への対応をできる人材育成の可能性も意識する。

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー 3 名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。

選考	書類選考	面接選考	採択数			
			4件	内訳		
対象数	38件	12件			4件	内訳
			5年型	0件(0件)		

()内は大挑戦型としての採択数。

※本領域においては、5年型、大挑戦型を公募しなかった。

5. 研究実施期間

平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月(3年型)

日隈聡士研究者は平成 25 年 11 月～平成 29 年 3 月

6. 領域の活動状況

領域会議: 7回(CREST との合同領域会議)

研究進捗会議: 6回

研究総括の研究実施場所訪問:

青木芳尚研究者2回、大木靖弘研究者2回、中村寿研究者2回、日隈聡士研究者2回

7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(研究報告会、領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

平成 28 年 12 月 評価会開催

平成 29 年 1 月 研究総括による事後評価

平成 29 年 2 月 被評価者への結果通知

8. 事後評価項目

(1) 研究課題等の研究目的の達成状況

(2) 研究実施体制及び研究費執行状況

(3) 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

(4) 領域会議、さきがけ検討会における発表及び以下の項目

1) 「エネルギーキャリア」としての課題の貢献度とその達成状況

2) 外部発表(論文、口頭発表等)、特許等の研究成果

3) 得られた研究成果の学術及び科学技術への貢献

9. 評価結果

本研究領域は、再生可能エネルギーを安定的・効率的に利用する水素エネルギー社会の実現に向け、再生可能エネルギーを化学エネルギーの貯蔵・輸送の担体となるエネルギーキャリアに効率的に変換し、さらに、エネルギーキャリアから電気エネルギー、水素、動力等を取り出して利用する基礎的・基盤的技術の創出を目指しています。平成 25 年度にはアンモニア合成、アンモニア燃料電池、アンモニア燃焼などエネルギーキャリアとしてアンモニアの合成と利用を取り扱ったものが 4 テーマ採択されました。いずれもユニークな着想に基づいて燃料としての新規な利用法や、アンモニア合成法を提案したものです。これら 4 テーマが本年度に終了し、下記にその 4 テーマの概要、及び評価結果を記述します。

これらのテーマの内、青木研究者は新規な発想に基づくアンモニア燃料電池の発電を実現し、従来にない高出力を低温でも達成することに成功し、さらに水素分離型燃料電池における動作時の欠陥生成に基づく伝導機構なども明らかにしており、将来の新たな方向性と固体イオニクス分野での学術的發展に寄与するものとして期待されます。

1. 青木芳尚研究者「中温領域で作動する直接アンモニア形水素膜燃料電池の創製」

アンモニアは将来、燃料やエネルギーキャリアとしての利用が期待される。本研究はアンモニアを燃料として、高効率で電気エネルギーに変換するための燃料電池について、新規な発想に基づく構造を提案したものである。プロトン伝導性固体酸化物を電解質として水素透過金属膜をアノードに取り付けた水素膜燃料電池(HMFC)を開発し、NH₃を燃料として低温、高出力の発電を目指すものである。酸化物をターゲットとした同時スパッタ法により、BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O₃などの固体電解質膜をPd上に製膜し、HMFCを作製し、H₂燃料を用い600°Cにおいて従来にない高出力のプロトン伝導体燃料電池の発電特性を達成した。また電気化学インピーダンス解析よりHMFCの等価回路モデルを決定するなど、燃料電池内部におけるポテンシャル分布や伝導機構を明確にした点は学術的意味も大きい。さらに直接アンモニア形HMFCの基盤技術を確立した。電解質をBaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃からBaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O₃薄膜(1 μm)に変えることにより、NH₃燃料で安定に発電を行えることを見出した。さらに膜厚を低減することにより450°CにおいてH₂燃料やNH₃燃料にて高出力の発電に成功し、中低温

領域(~400°C)での発電が可能であることが明らかになった。従来の燃料電池では困難であった運転温度領域での高出力の達成はエネルギーキャリア領域の目的にも十分かなうものであり、また新規性や学術的価値も大きく、国際的にも評価される成果である。

2. 大木靖弘研究者「鉄族クラスター分子触媒の創出とエネルギーキャリアの合成」

本研究ではエネルギーキャリアとして注目されるアンモニアを、低温で合成するための金属錯体触媒の開発を目的とした。複数の金属を分子内に含み、多数のヒドリド配位子を持つ高い反応性を兼ね備えた Fe, Co クラスター分子や Mo₂Fe₂ クラスター分子を作製し、その反応性を検討した。大木研究者の高い錯体合成技術に基づいて本研究で合成された金属錯体はいずれもユニークで複雑な分子構造を有しており、国際的にもその新規性が評価されている。合成した錯体クラスターは予想したとおり高い反応性を有しており、また、錯体クラスターの設計、合成において金属触媒や酵素活性中心の機能部位を錯体の構成要素としている点はユニークである。N₂に対する高い反応性を実現でき、数種の錯体によって NH₃ の生成が観察された点は評価できる。一方、高い反応性が同時に触媒としての安定性の障害となるという点で大きな壁となることも明らかになった。さらに、H₂O をプロトン源とするアンモニア合成反応についても可能性を示すことができた。本研究で得られた成果は当初掲げたアンモニアの触媒的合成という観点からは、十分な活性を得ることはできなかったが、窒素を還元するための錯体合成や関連する新規な錯体群の調製に成功しており、有機金属錯体分野での功績は大きいといえる。複数の Fe を含むクラスターから、Co クラスター、FeMo クラスター、MoTiS クラスターと次々に対象を変えて検討して、それぞれで特徴的な反応特性が得られ、また、N₂ 還元に関与する部位の構造や特定できた点は重要で、将来様々な反応に展開できる可能性が高い。

3. 中村寿研究者「低エクセルギー損失・CO₂ 無排出燃焼の実現に向けたアンモニア燃焼化学反応機構の解明」

アンモニアは将来エネルギーキャリア、燃料としての利用が注目される。これまでアンモニアの燃焼モデルが含まれる解析例は脱硝反応などに関連したものはあったが、アンモニア燃焼に特化した速度式の解析は十分ではなく、既報の速度式では十分にアンモニアの燃焼を記述できない。中村研究者は従来から炭化水素燃焼に対して開発、研究してきたマイクロリアクタを用いた燃焼解析を、アンモニア燃焼にも適用し、気相化学種の分析から新たなモデルを構築した。この手法を用いれば 1000K 程度までのアンモニア着火特性を可視化評価できることを確認し、マイクロリアクタの基本概念が反応性の低いアンモニアにも適用可能であることを示した。マイクロリアクタの試験結果を用いて、より直接的に燃焼反応機構の検証が実現できるよう、化学種濃度分布計測法を構築した。マイクロリアクタ内の酸化反応中の気体を、*in situ* で場を乱さずサンプリングする極微量サンプリング法と質量分析による多様な化学種の分析手法を開発するなど燃焼解析にユニークな手法を独自に確立した。反応経路解析と感度解析により、各化学種の濃度分布に影響が大きく、かつ、反応速度定数の不確かさが大きい素反応を特定し、これらを更新することで、実験結果を再現する燃焼反応機構を構築した。さらに、着火特性だけでなく伝播特性を再現することができる燃焼反応モデルを構築することができたことは、今後のアンモニア燃焼解析の上で貴重な成果である。近年アンモニア燃焼は他のプロジェクトでも検討されており、本成果が十分活用できるものと期待される。

4. 日隈聡士研究者「ゼロエミッションを実現するアンモニア燃焼触媒の物質設計と応用」

本研究ではエネルギーキャリアとして注目される NH₃ の燃料としての高い可能性に注目し、クリーンな燃焼の可能性を高めるために触媒燃焼法の適用を着想した。これまでアンモニア燃焼触媒に関する研究例が少ない中、本研究では高性能な NH₃ 燃焼触媒の材料設計指針を明らかにした。燃焼触媒の開発を低温での NH₃ 燃焼開始、低 N₂O・NO 生成量、耐久性・耐熱性という視点から評価した。数種の遷移金属酸化物触媒では貴金属より高い NH₃ 燃焼活性を示すことが見出された。また酸化銅(CuO_x)が低い NO 選択率を示したことから、種々の担体に担持した CuO_x の NH₃ 触媒燃焼(空燃比 λ = 2)の活性および生成物選択性を系統的に調べたところ、ホウ酸塩(10Al₂O₃・2B₂O₃ = 10A2B)担持 CuO_x 触媒が他の担持触媒に比べて、高活性と高 N₂ 選択性を示すことを見出した。CuO_x/10A2B の触媒性能は、NH₃ 燃焼開始温度、低い N₂O 及び NO 生成量、十分な耐熱性という点で優れていた。さらに高い触媒性能を有する CuO_x/Ag/Al₂O₃ を開発した。以上のように本研究によって、ゼロエミッションを実現するために必要な物質設計指針を得ることができ、さらに高性能な NH₃ 燃焼触媒の活性の要因を明確にした点は重要である。

10. 評価者

研究総括 江口 浩一 京都大学 大学院工学研究科 教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成 29 年 3 月末現在)

秋鹿 研一 放送大学 客員教授

岡田 佳巳 千代田化工建設株式会社 技術開発ユニット 技師長

酒井 夏子 産業技術総合研究所 イノベーション推進本部 産学官・国際連携推進部 部長

堤 敦司 東京大学 生産技術研究所 特任教授

出来 成人 神戸大学 名誉教授

増田 隆夫 北海道大学 大学院工学研究院 教授

松本 信一 トヨタ自動車株式会社 未来創世センター 主査

水野 雅彦 住友化学株式会社 石油化学品研究所 上席研究員

村田 謙二 一般財団法人エネルギー総合工学研究所 プロジェクト試験研究部 参事

山内 美穂※ 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

※平成 25 年 6 月～平成 27 年 4 月まで参画

(参考)

件数はいずれも、平成 29 年 3 月末現在。

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	0	20	20
口頭	16	15	31
その他	13	2	15
合計	29	37	66

(2) 特許出願件数

国内	国際	計
2	0	2

(3) 受賞等

・大木 靖弘

International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2016 Lecture Award (H28.8)

・中村 寿

平成 28 年度科学技術分野 文部科学大臣表彰 若手科学者賞(H28.4)

・日隈 聡士

XAFS 夏の学校 2015 ポスター賞(H27.9)

熊本大学 研究活動表彰(H27.11, H28.11)

第 117 回触媒討論会 触媒学会優秀ポスター発表賞(H28.3)

2016 Joint RCBJSF-IWRF conference, Young Scientist Award(H28.6)

The 55th Symposium on Basic Science of Ceramics, Best Presentation Award(H29.1)

(4) 招待講演

国際 10 件

国内 11 件

別紙

「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出」領域
事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

(3年型)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成29年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
青木 芳尚 (兼任)	中温領域で作動する直接アンモニア形 水素膜燃料電池の創製 (北海道大学大学院工学研究院)	北海道大学大学院工学研究院 准教授 (同上)	37
大木 靖弘 (兼任)	鉄族クラスター分子触媒の創出とエネ ルギーキャリアの合成 (名古屋大学大学院理学研究科)	名古屋大学大学院理学研究科 准教授 (同上)	32
中村 寿 (兼任)	低エクセルギー損失・CO ₂ 無排出燃焼 の実現に向けたアンモニア燃焼化学反 応機構の解明 (東北大学流体科学研究所)	東北大学流体科学研究所 准教授 (同上 助教)	32
日隈 聡士 (兼任)	ゼロエミッションを実現するアンモニア 燃焼触媒の物質設計と応用 (熊本大学大学院先端科学研究部)	熊本大学大学院先端科学研究部 助教 (京都大学学際融合教育研究推進セン ター 特定助教)	33

研究報告書

「中温領域で作動する直接アンモニア形水素膜燃料電池の創製」

研究タイプ： 通常型

研究期間： 平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者： 青木 芳尚

1. 研究のねらい

本研究では水素透過電極平板とプロトン伝導性 $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 電解質薄膜からなるヘテロ接合からなる高性能水素膜燃料電池を作製し、従来のセラミックス燃料電池の作動温度よりも低い 400°C 以下の温度領域にて、アンモニア燃料を用いて高出力を生み出す直接アンモニア形燃料電池を創出する。さらにそのようなヘテロ接合にて $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 電解質膜のマイナーキャリアである酸化物イオンのブロッキング、それによって引き起こされるプロトン主キャリアおよびホールマイナーキャリアのプロファイル変化を明らかにし、この特徴的な化学ポテンシャル勾配を活用したアンモニア電極酸化反応、および酸素還元反応を実現する。

2. 研究成果

(1) 概要

マルチターゲットスパッタリング法にて、厚さ $1\ \mu\text{m}$ のプロトン伝導性セラミックス $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 薄膜 ($x=0, 0.1$) を水素透過 Pd 箔上に蒸着し、 $\text{Pd} \mid \text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3 \mid \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 水素膜燃料電池を作製した。水素燃料を用い 600°C にて発電試験を行ったところ、OCV1.08 V と、従来のプロトンセラミックス燃料電池のチャンピオンデータを超えるピーク出力密度 $1050\ \text{mW cm}^{-2}$ を達成した。電気化学インピーダンス法にて分極特性を調べたところ、カソード分極抵抗が通常のセラミックス燃料電池よりも大きく低減しており、これが高出力の原因であることがわかった[5. 論文 1.,2.参照]。また同様に $\text{Pd} \mid \text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3 \mid \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 水素膜燃料電池を作製し、アンモニア燃料 600°C にて、OCV1.08 V、およびピーク出力密度 $600\ \text{mW cm}^{-2}$ を得た。

さらに膜厚 $450\ \text{nm}$ の $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 電解質膜を用いたセルでは、 450°C にて水素燃料時 $900\ \text{mW cm}^{-2}$ 、またアンモニア燃料時 $600\ \text{mW cm}^{-2}$ という非常に高い出力密度が得られた。以上から水素膜燃料電池は、従来のプロトンセラミックス燃料電池では実現できなかった低い温度領域で、アンモニア燃料発電が可能であることが証明された。分極特性評価から、 450°C 付近の温度領域においても十分カソード分極は低減されており、またアンモニア電極酸化に伴う過電圧は、水素燃料と大きく変わらないことが確認された。さらに $1\ \mu\text{m}$ 電解質膜のセルに比べ $450\ \text{nm}$ 膜厚のセルでは、電解質膜のオーム損だけでなく界面分極抵抗も減少することが示唆された。以上から水素膜燃料電池では、電解質膜中のプロトン、酸化物イオンおよびホールのポテンシャルプロファイルによって界面電荷移動のイオン拡散過程が促進されることを示唆している。

(2) 詳細



・研究テーマ A「同時スパッタ法による $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 薄膜の作製」 [5. 論文 1.,2.,5.参照]

$\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ および CeO_2 または ZrO_2 ターゲットを用いた同時スパッタ法により, $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 薄膜を作製した. プロセスガスの流入方向, 酸素分圧, 基板温度などを最適化し, 目的組成の高結晶薄膜を作製した(Fig. 1).

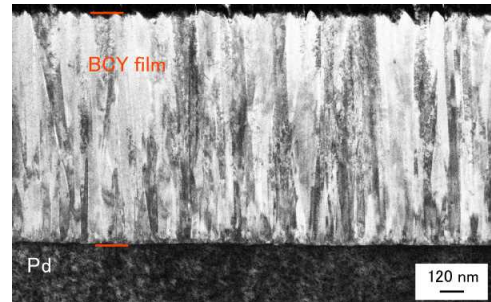


図 1 同時スパッタ法により作成した $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ (BCY)薄膜の断面 TEM

・研究テーマ B「高性能水素膜燃料電池の基盤確立」 [5. 論文 1.,2.参照]

$\text{Pd} | \text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3(1 \mu\text{m}) | \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ —水素膜燃料電池(HMFC)を作製し, H_2 燃料を用い 600°C にて発電試験を行ったところ, 非常に優れた出力特性を示し, OCV1.08 V およびピーク出力密度 1050 mW cm^{-2} を達成した(Fig. 2a). このピーク出力密度は, プロトンセラミックス燃料電池(PCFC)のチャンピオンデータよりも高い値である. 電気化学インピーダンス解析より HMFC の等価回路モデルを決定した(Fig. 2b). これにより, HMFC のカソード反応は, 同じ $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 界面からなる PCFC より 10 倍以上速いことが明らかとなった.

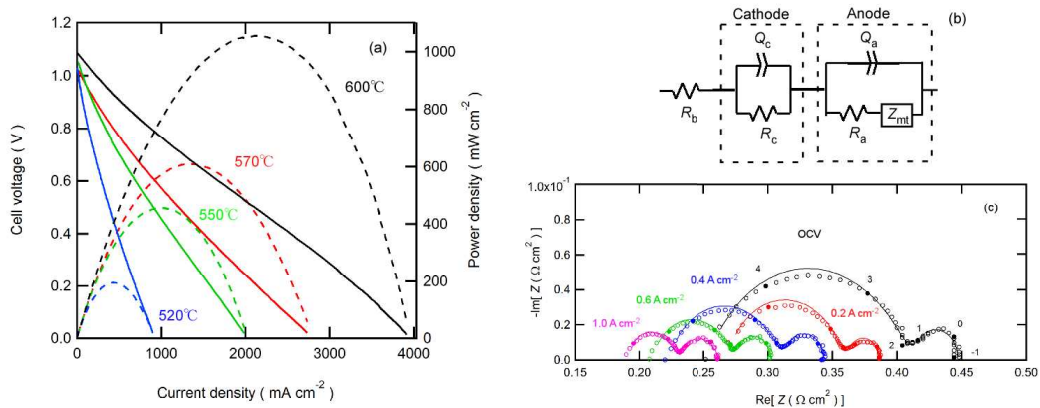


図 2 (a)各温度における H_2 , $\text{Pd} | \text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3(1 \mu\text{m}) | \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, air—水素膜燃料電池(HMFC)の電流—電圧および電流—出力曲線. (b) HMFC の等価回路モデル. (c) 各 DC 条件にて測定した HMFC の電気化学インピーダンス(600°C)

・研究テーマ C「直接アンモニア形水素膜燃料電池の基盤確立」 [5. 論文 5.参照]

電解質を $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ から $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 薄膜($1 \mu\text{m}$)に変えることにより, NH_3 燃料で安定に発電を行えることを見出した. $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 薄膜では, アノードの H_2 分圧が減少するとマイナーキャリアのホール伝導が増加し, これにより OCV が低下する. 一方 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 薄膜では比較的低 H_2 分圧下でもホール伝導が抑制されており, このため NH_3 燃料でも安定な出力が得られることが明らかとなった. これにより NH_3 燃料を用い 600°C にて 600 mW cm^{-2} の

ピーク出力密度を達成した。この値は直接アンモニア形燃料電池のチャンピオンデータである。

・研究テーマ D「アンモニア形水素膜燃料電池の中温作動化」

BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O₃ 電解質薄膜の作成方法を最適化し、さらに膜厚を 450 nm へ低減することにより 450°C H₂ 燃料にてピーク出力密度 900 mW cm⁻²、また NH₃ 燃料にてピーク出力密度 600 mW cm⁻²を達成した(Fig. 3)。更に膜厚 1 μm のセルに比べ、450 nm のセルでは膜厚の減少により、電解質のオーム抵抗だけでなくカソード・アノードの電荷移動抵抗も低下する現象が見られた。これにより、従来の HMFC は、PCFC では困難である中低温領域(~400°C)での発電が可能であることが明らかになった。

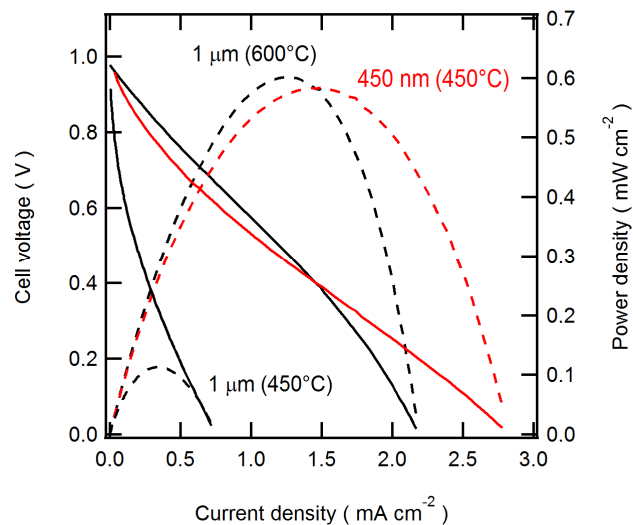


図 3 NH₃, Pd | BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O₃ | La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃, air-水素膜燃料電池(HMFC)の電流-電圧および電流-出力曲線. BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O₃ 膜厚を 1 μm および 450 nm とした場合.

3. 今後の展開

水素膜燃料電池は、アンモニア形中温作動型燃料電池として有望であることが示された。一方、現状では水素透過アノードに高価な Pd 箔を使用しており、直接実用化につなげることは難しい。今後は Pd に代わる新たな水素膜の開発と、プロトンセラミック電解質膜とのヘテロ接合形成をめざし、社会実装までの展開を図る。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

・研究目的の達成状況：本提案の目的は、直接アンモニア形水素膜燃料電池の中温作動を実現することである。本研究では 400°C にてアンモニア燃料による高効率発電を達成することができた。従って当初の目標は達成されたといえる。

・研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)：初年度において研究計画が大幅に遅れた点が反省点である。しかし2年目以降その遅れを取り戻すことができたと考える。一

方、研究成果の論文発表が遅れていることは大きな反省点である。可能な限り速やかに発表できるよう力を尽くす必要がある。

・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果：直接アンモニア形燃料電池として、これまで達成できなかった中温作動を実現できたことは、水素キャリアの有効利用の面で大きなインパクトがあると考えられる。また副次的な成果として、Pd に代わる窒化物ベース水素膜を発見した。これにより貴金属フリー水素膜燃料電池への道筋が開けたことは、実用化の観点から重要である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

アンモニアは将来、燃料やエネルギーキャリアとしての利用が期待される。本研究はアンモニアを燃料として、高効率で電気エネルギーに変換するための燃料電池について、新規な発想に基づく構造を提案したものである。プロトン伝導性固体酸化物を電解質として水素透過金属膜をアノードに取り付けた水素膜燃料電池(HMFC)を開発し、NH₃を燃料として低温、高出力の発電を目指すものである。酸化物をターゲットとした同時スパッタ法により、BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O₃などの固体電解質膜をPd上に製膜し、HMFCを作製し、H₂燃料を用い600°Cにおいて従来にない高出力のプロトン伝導体燃料電池の発電特性を達成した。また電気化学インピーダンス解析よりHMFCの等価回路モデルを決定するなど、燃料電池内部におけるポテンシャル分布や伝導機構を明確にした点は学術的意味も大きい。さらに直接アンモニア形HMFCの基盤技術を確立した。電解質をBaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃からBaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O₃薄膜(1 μm)に変えることにより、NH₃燃料で安定に発電を行えることを見出した。さらに膜厚を低減することにより450°CにおいてH₂燃料やNH₃燃料にて高出力の発電に成功し、中低温領域(~400°C)での発電が可能であることが明らかになった。従来の燃料電池では困難であった運転温度領域での高出力の達成はエネルギーキャリア領域の目的にも十分かなうものであり、また新規性や学術的価値も大きく、国際的にも評価される成果である。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Aoki*, S. Kobayashi, T. Yamaguchi, E. Tsuji, H. Habazaki, K. Yashiro, T. Kawada and T. Ohtsuka “Electrochemical impedance analysis of high efficiency hydrogen membrane fuel cells based on sputter deposited BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} thin films” The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 120, pp. 15976-15985 (2016).
2. Y. Aoki*, T. Yamaguchi, E. Tsuji and H. Habazaki, “High-efficiency hydrogen membrane fuel cells with Pd_{1-x}Ag_x solid anode” Journal of Electrochemical Society, *Accepted*.
3. C. Kura, Y. Aoki*, Y. Kunisada, E. Tsuji, S. Zhu, H. Habazaki, S. Nagata, T. P. Michael and R. de Souza “Room temperature hydrogen separation by titanium nitride membranes with unprecedented fast hydride ion conductivity” Nature Energy, Wait the decision after 2nd revision.

4. Y. Aoki*, S. Kobayashi, T. Yamaguchi, E. Tsuji and H. Habazaki “Development of a Direct Ammonia Fueled Hydrogen Membrane Fuel Cell” ECS Transactions, 68: 75-83 (2015).
5. Y. Aoki*, T. Yamaguchi, E. Tsuji and H. Habazaki, “High-efficiency direct ammonia fuel cells based on $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ /Pd hetero junctions” Advanced Energy Materials, Submitted.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

国際会議 (招待講演)

Y. Aoki, C. Kura, H. Habazaki and R. de Souza “Hydrogen permeability of highly-nonstoichiometric TiN_x membranes based on the hydride ion electron mixed conductivity” 18th International Conference of Solid State Proton Conductor (SSPC-18). Sept. 18-24, 2016, Soria Moria Conference Center, Oslo, Norway.

Y. Aoki, S. Kobayashi, T. Yamaguchi and H. Habazaki, “Electrochemical devices based on mixed conducting $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ /Pd heterojunctions” Int. Symp. Rare Earth, June. 4-8, 2016, Hokaido University, Sapporo, Japan.

国際会議 (口頭発表)

Y. Aoki, S. Kobayashi, R. Tsuji and H. Habazaki “Development of a direct ammonia fueled hydrogen membrane fuel cells” SOFC-XIV, July 26-31, 2015, Glasgow, England.

総説

青木芳尚, 幅崎浩樹「金属/酸化物ヘテロ接合からなる中温作動燃料電池の分極挙動」, 「環境・エネルギーに関わるセラミックスの界面設計」特集記事, セラミックス協会誌, Vol. 52, No. 2 (2017).

著作

青木芳尚「直接アンモニア形水素膜燃料電池の開発」 「アンモニアを用いた水素エネルギーシステム」小島由継 監修, pp. 211-221、シーエムシー出版 (2015).

研究報告書

「鉄族クラスター分子触媒の創出とエネルギーキャリアの合成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者: 大木 靖弘

1. 研究のねらい

再生可能エネルギーのうち水力・風力や太陽光等から得られるのは、主に電気エネルギーである。これを化学エネルギーすなわちエネルギーキャリアへと変換する方法を開発し、エネルギー貯蔵・輸送法に資する新たな知見を提供することが、エネルギーキャリア領域における本研究のねらいである。例えば、電力を駆動力として N_2 とプロトン還元し、アンモニアを合成できれば、蓄電よりもエネルギー貯蔵性に優れ、 H_2 よりも安全・容易に流通可能なエネルギーキャリアとしてアンモニアを位置づける“アンモニアエネルギー社会”を構築する契機となり得る。ここで得られるアンモニアは、 N_2 と H_2 への触媒的な分解や直接燃焼、アンモニア燃料電池等の手段により、別形態のエネルギーもしくはキャリアへ変換できると考えられる。

本研究では、常温・常圧の穏和な条件下で N_2 とプロトンおよび電子からアンモニアを合成する酵素ニトロゲナーゼの機能に着目した。酵素の作用機序を考察して、機能発現に重要と思われる要素を化学の視点で抽出し、現実的な化合物へと反映させれば、触媒としての潜在力を持つ先例のない物質創製に繋がると考えられる。ここでは、酵素以外の N_2 還元反応として知られる、不均一系の金属触媒反応や有機金属錯体による均一系触媒反応も併せて参照しつつ、酵素活性中心と金属触媒に共通する特徴に着目する、あるいは有機金属錯体の発想を用いて酵素機能に重要な要素を模倣することで、 N_2 還元を含む様々な還元系反応の触媒前駆体となり得る、新しい分子群を創製できると期待した。

2. 研究成果

(1) 概要

酵素の活性中心や、それを取り囲むタンパクは化学物質であり、従って酵素反応とその作用機序は一見複雑であっても、化学の言葉で書き下せるはずである。標的反応が多電子の還元反応であることを念頭に、本研究では多数の金属を分子内に含み高い反応性を兼ね備えた「クラスター分子」をキーワードとして掲げ、多数のヒドリド配位子を持つ Fe, Co クラスター分子や Mo_2Fe_2 ヒドリドクラスター分子を創製し、その反応性を開拓してきた(テーマ1、2)。また、酵素活性中心が機能するために重要な要素を考察し、有機金属化学の手法を用いて簡潔に具現化することで、酵素模倣型の金属-硫黄クラスターによる N_2 還元反応を明確に達成した(テーマ3)。さらに、 $Mo-N_2$ 錯体を題材として、配位子の電子供与性による反応性制御を検討し、アンモニアをキャリアと位置付ける場合に重要な素反応の一つである、 H_2O をプロトン源とするアンモニア合成を達成した(テーマ4)。

(2) 詳細

研究テーマ1「鉄族ヒドリドクラスターの合成と反応」

化学的に不活性な N_2 を還元しアンモニアに変換する反応は、自然界では酵素ニトロゲナー

ぜが、工業的にはハーバー・ボッシュ法が担っている。両者の反応条件は大きく異なり、従って反応様式も異なるはずであるが、生化学や触媒化学の分野で報告されている実験結果に基づいて反応活性種やその機能を考察すると、興味深いことに複数の Fe-H 結合が反応過程で生じることや、反応に幾つかの Fe 原子が関与するであろうこと等の、 N_2 還元機能に関係すると考えられる共通の特徴が見つかる。そこで、これらの特徴を反映させた化合物として、多数の Fe と H 原子(ヒドリド配位子)を構成要素とする分子性クラスターの合成・同定ならびに N_2 還元反応への利用を検討した。

Fe アミド錯体 $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$ に補助配位子となるホスフィン類(PR_3)を加え、さらにアミド基をヒドリドに置換するボラン(HBpin)を作用させる、ヒドリド含有クラスターの新規合成法を開発し、その結果として図 1 に示す Fe_4 、 Fe_6 クラスターの合成に成功した。結晶構造解析、ならびに重水素標識実験と質量分析や IR 測定を組み合わせて、ヒドリドの位置を含む分子構造を確認した。

Fe_4 、 Fe_6 ヒドリドクラスターは、 N_2 から $N(SiMe_3)_3$ への変換反応の触媒として有効に機能し、 Fe_4 クラスターを用いた場合には ~ 160 eq.、 Fe_6 クラスターの場合には 183 eq. の

$N(SiMe_3)_3$ が生成した。仮に Fe 原子あたりに換算して生成量を比較しても、 Fe_4 クラスターを用いた場合の $N(SiMe_3)_3$ 収量(40 eq./Fe atom)は、現在までに報告されている Fe 触媒反応の中で最も大きい。 Fe_4 、 Fe_6 クラスターに対して、 N_2 雰囲気下で過剰量の酸と還元剤を低温で反応させると、少量のアンモニアが生成した。またこのとき気相中の N_2 が還元されていることを、 $^{15}N_2$ を用いた同位体標識実験により確認した。強い酸と還元剤の存在下では Fe_4 、 Fe_6 クラスターが容易に分解するため、 NH_3 生成量は伸びなかったが、 Fe_6 クラスターと少量ずつの酸と還元剤の反応や、 Fe_4 クラスターと H_2SiPh_2 の反応から、 Fe_4 、 Fe_6 クラスターは PR_3 および H_2 を解離して分子中央の Fe 原子上に反応点を生じることが示唆された[5. 論文 1.参照]。

Co アミド錯体 $Co[N(SiMe_3)_2]_2$ を出発とする、同様なクラスター合成反応からは、平面型の Co_4 、 Co_7 クラスターや正八面体型の Co_6 クラスターが得られた(図 2)。 Co_6 クラスターは N_2 還元反応の触媒としては働かなかったものの、 α,β -不飽和カルボニル化合物を共役還元(ヒドロシリル化)する分子触媒として働くことを見出した[5. 論文 2. 参照]。

高い反応性を示すこれらの Fe, Co クラスターは、サイズや構造に分布がある金属ナノ「粒子」と異なり、金属数や構造が規定された「分子」として合成可能であり、新しい化合物カテゴリーを築く端緒となり得る。

研究テーマ2「Mo-Fe ヒドリドクラスターの合成と反応」

自然界で N_2 の還元を担う酵素の活性中心 FeMo-cofactor は、金属元素として Mo と Fe を含む金属-硫黄クラスター化合物である。 N_2 と反応する中間体には、架橋ヒドリド配位子

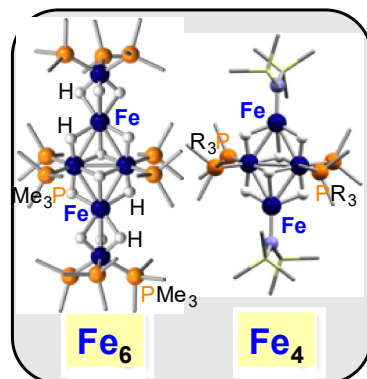


図1: Fe_4 、 Fe_6 クラスター

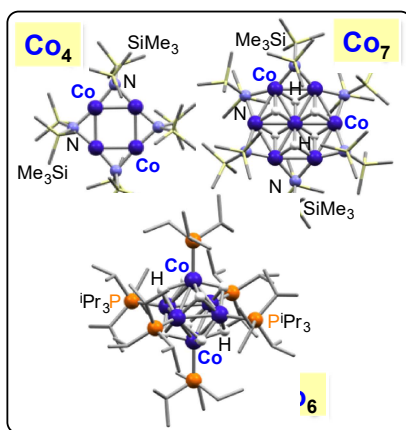


図2: Co クラスター

Fe-H-Fe が複数存在すると考えられており、この中間体クラスターは二つのヒドリド配位子を H₂ として還元的に脱離するとともに Fe を反応点として N₂ を取り込むと、生化学実験の結果に基づいて提案されている。そこで、活性状態の FeMo-cofactor において重要な構成要素である Mo, Fe, および架橋ヒドリド配位子を含むクラスターを分子合成し、N₂ 還元反応を検討した(論文準備中)。

ヒドリドを介して選択的に Mo と Fe を連結するために、Mo ヒドリド錯体 Cp*Mo(PMe₃)H₅ (Cp* = C₅Me₅) を酸、Fe[N(SiMe₃)₂]₂ を塩基とする反応を設計した。これらの Mo, Fe 錯体を反応させると、Fe-N(SiMe₃)₂ 基による Mo-H の脱プロトン化が進行し、8 つのヒドリドを持つ Mo₂Fe₂ クラスターが生成した。また、Mn アミド錯体を用いる同様の反応から、Mo₂Mn₂ クラスターも合成した。さらにチオール(HSR)を作用させることで、Mo₂Fe₂ クラス

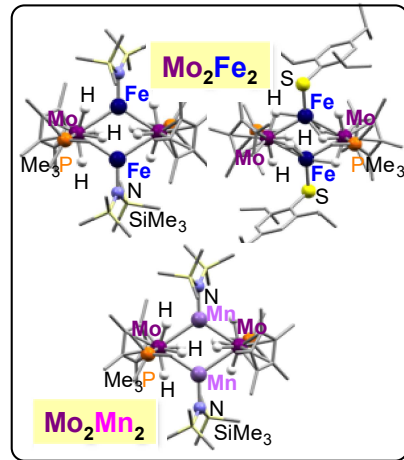


図3: Mo₂Fe₂, Mo₂Mn₂ クラスター

ターのアミド配位子を置換し、クラスター構造を保持したままチオラートを持つクラスターを合成した。Mo₂Fe₂ クラスターを触媒前駆体として用い、N₂ 雰囲気下、室温で過剰量の Me₃SiCl および Na を加えたところ、Mo₂Fe₂ クラスターあたり 60~69 当量の N(SiMe₃)₃ が生成した。また、N₂ と等電子構造のイソシアニドを基質として Mo₂Fe₂ クラスターに作用させた場合には、H₂ を放出しつつイソシアニドを配位させ、MoFe 二核錯体が生成したことから、Mo₂Fe₂ 錯体は H₂ を放出して二核 MoFe 反応活性種を生じると考えられる。

研究テーマ3「酵素模倣型 Mo-Ti-S クラスターの合成と N₂ 活性化反応」

金属-硫黄クラスターであるニトロゲナーゼ活性中心 FeMo-cofactor は、タンパクから抽出すると N₂ 還元機能を失う。また、これまで合成されてきた金属-硫黄クラスターのうち、N₂ の還元反応を実証できるものは存在しなかった。本研究では従来の知見を統合することで、a)位置選択的な反応点の形成、ならびに b)多電子の酸化還元を許容するクラスター構造の利用、が N₂ 還元機能を発現する上で重要であると考察した。そこで要素 a), b)を満たすクラスター分子を設計・合成し、金属-硫黄クラスターによる N₂ の捕捉と還元が可能であることを実証した(図4, 論文準備中)。

還元条件下で分解しない有機金属-硫黄クラスター Cp*₃Mo₃S₄ を鋳型として用い、それぞれ 1 当量の還元剤と TiCl₃(THF)₃ を順次反応させることで、立方体型骨格を持つ Mo-Ti-S クラスターを合成した。さらに、N₂ 雰囲気下で還元剤を加えて Ti 上の Cl を除去し、Ti 上に反応点を選択的に発生させたところ、二つの立方体型骨格により N₂ を捕捉した Ti-N=N-Ti 型クラスターが生成した。この N₂ 部位は N=N 二重結合と N-N 単結合の中間程度まで結合

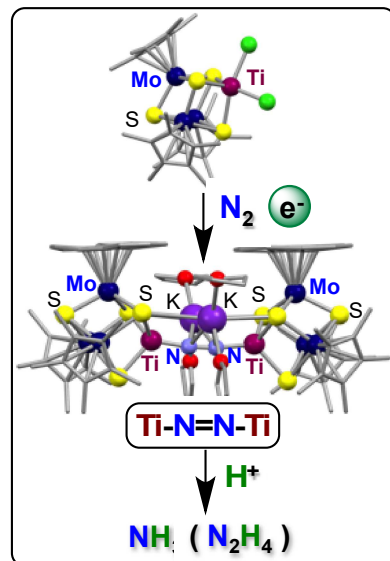


図4: Mo-Ti-S クラスターによる N₂ 活性化反応

が弱められていることを、分子構造から求めた N-N 結合長ならびに共鳴ラマン分光から求めた N-N 伸縮振動から確認した。

Ti-N=N-Ti 型クラスターを過剰量の H₂O と反応させたところ、アンモニア(0.11 eq.)およびヒドラジン(0.68 eq.)が生じた。還元剤 KC₈ を共存させて N-N 結合を切断するための電子を供給するとアンモニアの選択性が上がり、100 当量の KC₈ 共存下ではアンモニアの生成量が 1.21 eq. に上昇しヒドラジンは発生しなくなった。これらの反応で生じるアンモニアやヒドラジンが Ti-N=N-Ti 部位に由来することは、¹⁵N₂ を用いた標識実験に基づいて確認した。

これらの結果は、酵素模倣型の金属-硫黄クラスターによる N₂ 還元反応を明確に達成した初めての例であり、また機能発現に必要な要素を正しく反映させることで酵素模倣型の反応が実現できることを示している。本研究の結果を酵素にフィードバックすれば、FeMo-cofactor を取り込め込むタンパク鎖にはプロトン輸送以外の特別な機能はなく、単に N₂ 還元機能と関係しない金属を保護していることも推察できる。

研究テーマ4「N-ヘテロ環カルベンを補助配位子とする Mo(0)-N₂ 錯体の合成とプロトン化」

反応性が低い N₂ を還元するには、基本的に金属を用いる必要があり、また N₂ の捕捉と還元に関して基礎的な知見を得る目的から、様々な遷移金属元素を用いて N₂ 錯体が合成されてきた。中でも Mo は、N₂ の変換反応を詳細に解釈する目的から盛んに用いられてきた。特に報告例が多いのはホスフィン類を補助配位子とする Mo(0)-N₂ 錯体であり、それらの N₂ 配位子をプロトン化してアンモニアやヒドラジンに変換できることが確認されているものの、強酸を用いなければ N₂ のプロトン化は困難であった。ここでは、補助配位子の電子供与性を高めて N₂ 配位子の反応性(塩基性・求核性)を高めることを目指した。その結果、N-ヘテロ環カルベン(NHC, 以下 L^R)を持つ Mo(0)-N₂ 錯体は、ホスフィン類を持つ従来の錯体では困難だった、H₂O をプロトン源とする N₂ からアンモニアへの変換を可能にすることを見出した(図5)。

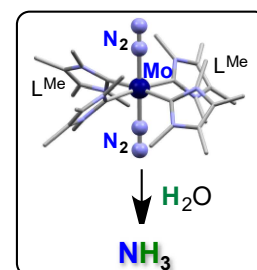


図5: Mo-N₂ 錯体と H₂O の反応によるアンモニア生成

NHC 配位子を持つ Mo(0)-N₂ 錯体 *trans*-Mo(N₂)₂(L^R)₄ (R = Me, Et) は、N₂ 雰囲気下で MoCl₄(thf)₂ に NHC 配位子 L^R および KC₈ を作用させることで合成し、また三つの N₂ が配位した Mo(0)錯体 *mer*-Mo(N₂)₃(L^{Pr})₃ は、補助配位子を L^{Pr} に変えた同様の反応から得られた。NHC 配位子の強い電子供与性により、これらの錯体ではホスフィンを持つ類似錯体よりも配位 N₂ が強く活性化されていることを、IR スペクトルで観測される N-N 伸縮に基づいて確認した。これらの Mo(0)-N₂ 錯体に対して H₂O/THF 溶液を作用させたところ、アンモニアがそれぞれ 0.51 (L^{Me}), 0.63 (L^{Et}), 0.73 (L^{Pr}) 当量生じ、ヒドラジンは生じなかった。これらの反応過程を ESI-MS スペクトルにより追跡した結果、反応初期段階では H₂N=N=Mo 錯体が生じ、最終的に N 原子を全て失って O=Mo-OH 錯体になることが示唆された[5. 論文 5.参照]。

アンモニアをエネルギーキャリア、電力を駆動力とするエネルギー変換を成立させる反応としては、カソード極で H₂O 由来のプロトンを用いて N₂ を還元し、アノード極で H₂O を酸化して O₂ を生じるのが、望ましい組み合わせの一つである。本研究の結果は、H₂O を利用したアンモニア合成を合理的に達成するための基礎的知見となる。

3. 今後の展開

酵素機能から着想を得つつ、固体触媒や均一型触媒の発想を柔軟に取り入れて本研究で設計・合成した種々の遷移金属クラスター分子は、十分に高い反応性を示すことが明らかになった。従って本研究で採用したアプローチの方向性自体は正しいと考えられるものの、実際の利用を視野に入れる上では、クラスター分子が容易に分解し短寿命に終わることが、解決すべき主な問題として残されている。今後の展開としては、クラスター構造を適宜修飾することで剛直さや骨格安定性を付与する、あるいは堅牢な反応場の構築に繋がる配位子設計・合成を進めることが重要と考えている。安定性を付与することは、他方でしばしば反応性の低下を招くことに繋がるが、本研究で創製したクラスター化合物群の高い反応性を鑑みれば、安定性の向上と、適度に高い反応性の間で、釣り合いを取ることは十分に可能と考えている。適切なバランスを取る化合物の探索に加え、本研究で得られた幾つかの要素技術を適切に組み合わせることで、目的に適した分子触媒や反応サイクルの開拓を進め、研究を発展させて行きたい。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、アンモニアをエネルギーキャリアと見なすエネルギー社会を将来構想として掲げ、その基盤技術となり得る N_2 の還元反応を目標とした。酵素ニトロゲナーゼの機能を発想の入り口としつつも、幾つかの関連分野に対する感性を研ぎ澄ませ、さらに本研究者の強みである“ものづくり”の能力に立脚して、積極的に独自のアイデアを組み込むことで、高い反応性を示す先例のない金属クラスター分子群を創製し、 N_2 から $N(SiMe_3)_3$ への還元反応において先行例を超える触媒回転数を達成した。さらに、補助配位子の電子供与性により $Mo-N_2$ 錯体のプロトン酸に対する反応性を制御できることを示し、また酵素活性中心を模倣する金属-硫黄クラスターに N_2 を捕捉させアンモニアへ還元できることを、世界に先駆けて示すことに成功した。タンパクの中で起こる一見複雑な現象を前にして思考停止するのではなく、酵素機能に必要と考えられる要素を化学の視点で抽出することの重要性を示す、良い例にもなると考えられる。

本研究より得られた成果の幾つかは論文準備中ながら、例えば研究テーマ3に係る国際学会発表では高い評価を受け、ISPAC 2016 Lecture Award の受賞に結びついた。本研究を更に発展させることで、生物学的な窒素固定の分子基盤を明らかにすることも可能と考えられる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究ではエネルギーキャリアとして注目されるアンモニアを、低温で合成するための金属錯体触媒の開発を目的とした。複数の金属を分子内に含み、多数のヒドリド配位子を持つ高い反応性を兼ね備えた Fe, Co クラスター分子や Mo_2Fe_2 クラスター分子を作製し、その反応性を検討した。大木研究者の高い錯体合成技術に基づいて本研究で合成された金属錯体はいずれもユニークで複雑な分子構造を有しており、国際的にもその新規性が評価されている。合成した錯体クラスターは予想したとおり高い反応性を有しており、また、錯体クラスターの設計、合成

において金属触媒や酵素活性中心の機能部位を錯体の構成要素としている点はユニークである。N₂ に対する高い反応性を実現でき、数種の錯体によって NH₃ の生成が観察された点は評価できる。一方、高い反応性が同時に触媒としての安定性の障害となるという点で大きな壁となることも明らかになった。さらに、H₂O をプロトン源とするアンモニア合成反応についても可能性を示すことができた。本研究で得られた成果は当初掲げたアンモニアの触媒的合成という観点からは、十分な活性を得ることはできなかったが、窒素を還元するための錯体合成や関連する新規な錯体群の調製に成功しており、有機金属錯体分野での功績は大きいといえる。複数の Fe を含むクラスターから、Co クラスター、FeMo クラスター、MoTiS クラスターと次々に対象を変えて検討して、それぞれで特徴的な反応特性が得られ、また、N₂ 還元に関与する部位の構造や特定できた点は重要で、将来様々な反応に展開できる可能性が高い。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. R. Araake, K. Sakadani, M. Tada, Y. Sakai, *Y. Ohki, “[Fe ₄] and [Fe ₆] Hydride Clusters Supported by Phosphines: Synthesis, Characterization, and Application in N ₂ Reduction”, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 139, in press (2017). |
| 2. *Y. Ohki, Y. Shimizu, R. Araake, M. Tada, W. M. C. Sameera, J. Ito, H. Nishiyama, “Co ₆ H ₈ (P ⁱ Pr ₃) ₆ : A Cobalt Octahedron Having Face-Capping Hydrides”, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , 55, 15821–15825 (2016). |
| 3. K. Tanifuji, N. Sickerman, T. Nagasawa, K. Miyazaki, *Y. Ohki, *K. Tatsumi, *Y. Hu, *M. W. Ribbe, “Structure and reactivity of an asymmetric synthetic mimic of nitrogenase cofactor”, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , 55, 15633–15636 (2016). |
| 4. *Y. Ohki, R. Hoshino, *K. Tatsumi, “N-Heterocyclic Carbene Complexes of Three- and Four-Coordinate Fe(I)”, <i>Organometallics</i> , 35, 1368–1375 (2016). |
| 5. *Y. Ohki, K. Aoyagi, H. Seino, “Synthesis and Protonation of N-Heterocyclic-Carbene-Supported Dinitrogen Complexes of Molybdenum(0)”, <i>Organometallics</i> , 34, 3414–3420 (2015). |

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会等発表(依頼・招待講演)

1. Yasuhiro Ohki, “Synthesis, Structures, and Reactivities of Iron and Cobalt Hydride Clusters Supported by Phosphines”, Pre-ICMM 2016 in Nagoya, Nagoya (September 2–3, 2016)
2. Yasuhiro Ohki, “N₂ Activation by Bio-Inspired Metal-Sulfur Clusters”, 19th International Congress on Nitrogen Fixation, Pacific Grove, California, USA (October 4–9, 2015)
3. Yasuhiro Ohki, “Toward Structural and Functional Analogues of the Nitrogenase Active Site”, The 95th CSJ Asian International Symposium, Funabashi (March 27, 2015)

4. Yasuhiro Ohki, “N-Heterocyclic Carbene Complexes of Transition Metals Directed Toward Small Molecule Activation and Transformation”, Japan-UK Joint Symposium on Coordination Chemistry, Chuo Univ. (September 17-19, 2014)
5. Yasuhiro Ohki, “Synthetic Analogues of Metal Centers in Nitrogenase and Iron-Sulfur Enzymes”, Gordon Research Conference 2014 on Iron Sulfur Enzymes, Stonehill College, Easton, USA (June 15-20, 2014)

受賞

1. Yasuhiro Ohki, International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2016 Lecture Award (August 2016, Institut Kimia Malaysia)

著作物

1. 大木靖弘、「自然界におけるアンモニア合成(窒素固定化)の化学的理解に向けて」、月刊ファインケミカル **45**(3), 33-40 (2016).
2. 大木靖弘、「ニトロゲナーゼ活性中心の構造と機能に関する新展開」、*Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **66**, 26-30 (2015).

研究報告書

「低エクセルギー損失・CO₂ 無排出燃焼の実現に向けたアンモニア燃焼化学反応機構の解明」

研究タイプ： 通常型

研究期間： 平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者： 中村 寿

1. 研究のねらい

本研究では、エネルギーキャリアの有力候補のひとつであるアンモニアについて、その燃焼利用に注目する。独自の「温度分布制御マイクロフローリアクタ」(以下、マイクロリアクタ)を用いた着火特性評価法を改良・発展させ、従来手法では試験が困難な低温(ここでは 1000K 程度、以下同様)のアンモニア着火特性計測を実現する。得られた着火特性の実験結果を検証に利用しつつ、燃焼化学反応機構(モデル)の開発を行うことで、低エクセルギー損失(高効率)アンモニア燃焼器の設計開発に必要な不可欠な基盤整備を行う。

アンモニアは燃焼時に CO₂ を発生しないため、燃焼利用が元々有する良好な負荷変動追従性および設備面積・重量当たりの高い出力密度という特徴と組み合わせることで、時間変動する再生可能エネルギーに対して需給バランスを CO₂ フリー・高速・大規模に補完することが期待される。このため、アンモニア燃焼利用は将来のエネルギーキャリアシステムにおいて極めて重要な役割を担う。低エクセルギー損失アンモニア燃焼器の設計開発には、着火時期や火炎構造を精緻に予測可能な数値計算が必要不可欠であり、その予測精度は基盤となる燃焼化学反応機構の精度に依存する。

一方で、アンモニアは燃焼利用された実績がほとんどなく、基礎燃焼試験データも限定的である。豊富な脱硝利用の実績から、多くの脱硝反応に関する知見は存在するが、酸化反応に関する知見が限定的である。特に、低エクセルギー損失燃焼利用技術で重要な 1000K 程度の予熱時における着火特性は、アンモニアの低い反応性のため従来試験方法の適用が困難で、試験データが全くない状況である。一方、独自のマイクロリアクタは、炭化水素燃料を用いた多くの試験で、微弱火炎の火炎位置を指標として着火特性を計測可能であること、CO などの反応性の低い燃料に適用可能であること、を実証してきた。本研究ではこのマイクロリアクタを燃焼反応機構の検証に有益な化学種データを取得できるように発展・改良させ、これを用いた燃焼反応機構の検証・開発法を構築する。以って、低温着火特性が検証されたアンモニア燃焼反応機構を構築し、アンモニア燃焼器の設計開発に資する基盤構築を目的とする。

2. 研究成果

(1) 概要

アンモニア用マイクロリアクタを構築し、これまでの炭化水素燃料を用いた試験と同様に、1000K 程度のアンモニア着火特性を可視化評価できることを確認し、マイクロリアクタの基本概念が反応性の低いアンモニアにも適用可能であることを実証した。マイクロリアクタの試験結果を用いてより直接的に燃焼反応機構の検証が実現できるよう、マイクロリアクタ内の化学種濃度分布計測法を構築した。マイクロリアクタ内の酸化反応中のガスを、in-situ で場を乱さ

ず反応凍結でサンプリングする極微量サンプリング法を開発した。開発したサンプリング法を質量分析計と組み合わせることで、マイクロリアクタ内の NO_x 中間体を含む多種多様な化学種の濃度分布計測を実現した。脱硝反応をベースに構築されたアンモニア反応機構を用いて数値計算を行い、計算結果と実験結果を比較したところ、既存のアンモニア反応機構は実験結果を再現せず、1000K 程度の低温着火特性を大幅に改善する必要性を見出した。反応経路解析と感度解析により、各化学種の濃度分布に影響が大きく、かつ、反応速度定数の不確かさが大きい素反応を特定し、これらを更新することで、実験結果を再現する燃焼反応機構を構築した。また、高温の着火遅れ時間についても着目することで、幅広い温度の着火特性を再現する燃焼反応機構を構築した。さらに、層流燃焼速度にも着目することで、着火と伝播の両方の特性を再現する燃焼反応機構を構築した。

(2) 詳細

研究テーマ A「マイクロリアクタコンセプトのアンモニアに対する妥当性検証」

これまで炭化水素を対象に、マイクロリアクタで観察される微弱火炎は着火の定常解に相当する、という特徴を利用し、微弱火炎の応答（燃料種等のパラメータ変化に対する微弱火炎の位置や発光パターン）を観察することで、着火特性の評価を行ってきた。このコンセプトがアンモニアという、炭化水素と大きく反応性の異なる燃料に対しても妥当であることを検証した。

アンモニア試験用マイクロリアクタを構築し、これに当量比 1 のアンモニア/空気予混合気を供給したときの火炎画像を図 1 に示す。リアクタ入口の管断面平均流速（以下、単に流速）の変化に応じて、三種類の火炎形態が観察された。すなわち、高流速域（流速 25～55 cm/s）において予熱された定在火炎、中間流速域（15～22 cm/s）において着火と消炎を繰り返す非定常火炎、低流速域（5～10）において微弱火炎が観察された。これらの応答は前

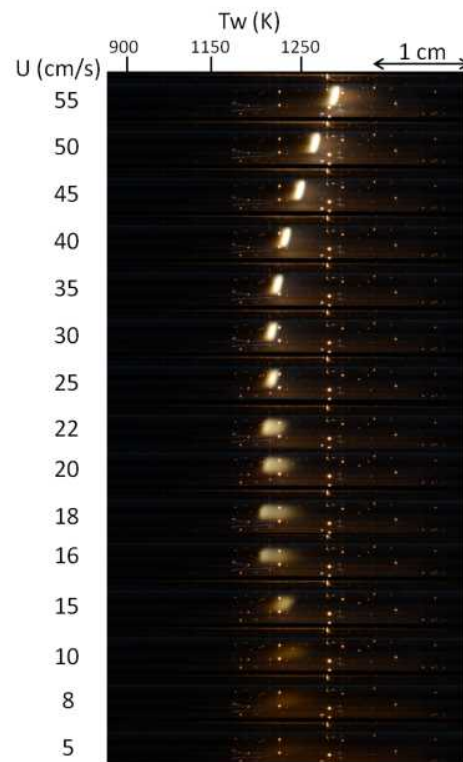


図 1 アンモニア/空気の火炎形態の流速応答

述の炭化水素で観察された傾向と同一である。すなわち、フェンデル曲線のデフラグレーションブランチが高流速域の定在火炎、不安定ブランチが中間流速域の非定常火炎、着火ブランチが低流速域の微弱火炎に相当する。このことから、アンモニアにおいてもマイクロリアクタで観察される微弱火炎は着火の定常解に相当することが実験的に確認され、マイクロリアクタコンセプトでアンモニアの低温着火特性を評価することの妥当性が確認された。[5. 論文 1. 参照]

研究テーマ B「極微量サンプリングによるマイクロリアクタ濃度分布計測法の開発」

アンモニア微弱火炎を用いて燃焼反応機構の低温着火特性の再現性を検証するにあたり、従来の火炎位置を対象とした比較から、化学種濃度を対象とした比較により、定量的な検証を行うことが必要不可欠である。そこで、マイクロリアクタ内の酸化反応中のガスを、in-situ で場を乱さず反応凍結でサンプリングする極微量サンプリング法を開発した。リアクタの石英管の側壁に内径 100 μm の微小石英プローブを融着させ、フューズドシリカキャピラリーに接続した後、ガス分析器に導入した。この時、キャピラリーの内径(5~500 μm)と長さ(数 cm~数 m)を最適化することで適切な圧損をリアクタと分析器の間に設定し、サンプル流量を制御した。これにより、微弱火炎の微小流量条件から、さらに一桁~二桁低い極微小流量サンプリングを実現した。プローブはサンプル位置から直ちに熱源の加熱範囲を脱するように配置した。これにより、サンプルされたガスの温度はプローブの温度に追従して急速に低下し、反応凍結を実現した。開発したサンプリング法をメタンに適用し、その妥当性を確認した。

開発したサンプリング法をアンモニアに適用し、アンモニア微弱火炎の濃度分布を計測した。発光が観察された位置付近で、アンモニアと酸素が減少し、水蒸気が増加する反応帯を計測することができた。また、反応帯の中間生成物として、 N_2O および NO が観察された。 N_2O は反応帯の中心で急激に増加・減少し、ピークを形成した。一方、 NO は中間生成物としては微量生成され、反応帯下流側で急激に増加する傾向を示した。

得られた計測結果を対象に、既存のアンモニア燃焼反応機構を用いて数値計算を行い、計算結果と比較した。図 2 に H_2O 分布の実験および計算結果を示す。多くの燃焼反応機構で反応帯が形成されず、反応が完結する前に管出口に到達している。Konnov らが開発したモデルは反応帯を形成しているが、その位置は実験結果より大幅に上流側に位置している。これらの燃焼反応機構で高温(約 2000 K)の着火遅れ時間を計算すると、互いにおおむね一致する結果が得られる。一方、低温の着火遅れ時間は互いに大きく異なる値を示し、燃焼反応機構の着火遅れ時間の長短とマイクロリアクタ出口 H_2O モル分率の大小は同じ順番を示す。これらのことから、既存アンモニア燃焼モデルの低温着火特性は大幅に改善する必要があることを見出した。[5. 論文 1.参照]

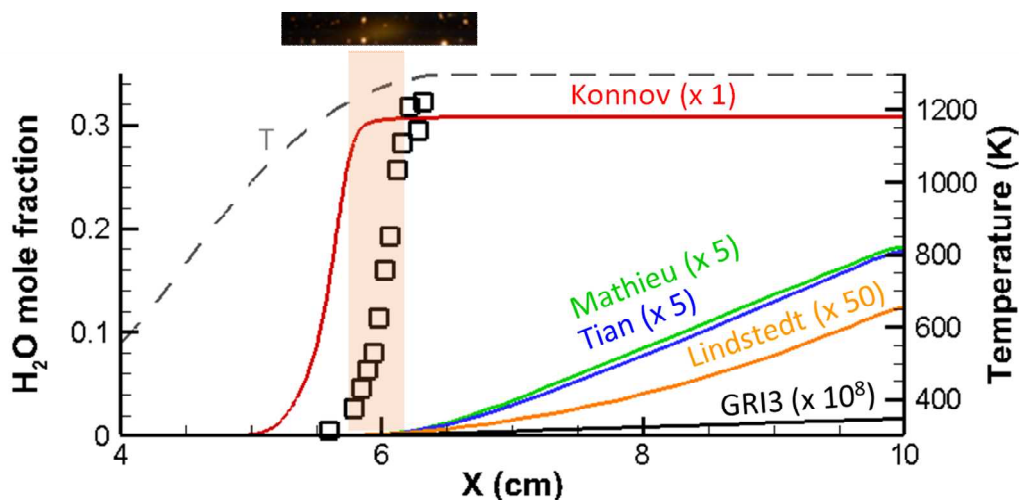


図 2 H_2O モル分率分布の計測結果と既存モデルによる予測結果

研究テーマ C「低温着火特性が検証されたアンモニア燃焼反応機構の開発」

得られた実験結果を再現する燃焼反応モデルの開発を行った。最新の酸水素燃焼反応機構と NO_x 反応機構の組み合わせに、Konnov らが開発した反応機構から N₂ 化学種に関連する素反応を追加した。熱化学データには、Gaussian による計算結果を用いた。これをベースラインに、反応経路解析と感度解析を行い、各化学種分布に対する素反応の寄与を評価した。その結果、素反応の反応速度定数の誤差が大きく寄与の高い化学種として、N₂ 化学種に関連する素反応であることを見出した。これらの素反応について、反応速度定数の新旧文献値を当たり、より実験結果を再現する素反応と入れ替えた。同様の手順を燃焼速度等に対しても実施し、着火特性だけでなく伝播特性を再現することができる燃焼反応モデルを構築することができた。

3. 今後の展開

引き続き構築した燃焼反応機構のさらなる高精度化を進める。また、研究対象を炭化水素との混焼条件に拡大し、より実用に近い条件で検証された燃焼反応機構に更新、実燃焼器の設計開発および基礎研究に利用してもらう。

本研究で構築した計測系をアンモニア燃焼以外に展開し、炭化水素燃料の燃焼反応機構のさらなる高精度化に利用する。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

マイクロリアクタの基本コンセプトがアンモニアに応用でき、根幹となるアイデアが実証できた。また、多くに失敗があったものの、極微小流量サンプリングの開発に成功することができた。ひいては、マイクロリアクタで化学種濃度計測を実現し、これを元に燃焼反応機構を定量的に評価することができるようになった。既存アンモニア燃焼反応機構がマイクロリアクタの実験結果と一致しなかったことは、狙っていた低温着火に関する検証が不十分であろうとの予測が的中した点では良かったが、予想以上に大きく異なっていたために、モデル開発は難航した。当初は、酸水素反応と NO_x 反応を元に構築し、一部不完全な NO_x 反応が低温着火に影響を及ぼしていると予想したが、結果は良い意味で裏切られ、新たに N₂ 化学種が低温着火に強い影響を及ぼすことを見出した。最終的に、着火および伝播の両方の燃焼特性を再現できるモデルを構築することができ、当初目標は達成できた。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

アンモニアは将来エネルギーキャリア、燃料としての利用が注目される。これまでアンモニアの燃焼モデルが含まれる解析例は脱硝反応などに関連したものはあったが、アンモニア燃焼に特化した速度式の解析は十分ではなく、既報の速度式では十分にアンモニアの燃焼を記述できない。中村研究者は従来から炭化水素燃焼に対して開発、研究してきたマイクロリアクタを用いた燃焼解析を、アンモニア燃焼にも適用し、気相化学種の分析から新たなモデルを構築し

た。この手法を用いれば 1000K 程度までのアンモニア着火特性を可視化評価できることを確認し、マイクロリアクタの基本概念が反応性の低いアンモニアにも適用可能であることを示した。マイクロリアクタの試験結果を用いて、より直接的に燃焼反応機構の検証が実現できるよう、化学種濃度分布計測法を構築した。マイクロリアクタ内の酸化反応中の気体を、in situ で場を乱さずサンプリングする極微量サンプリング法と質量分析による多様な化学種の分析手法を開発するなど燃焼解析にユニークな手法を独自に確立した。反応経路解析と感度解析により、各化学種の濃度分布に影響が大きく、かつ、反応速度定数の不確かさが大きい素反応を特定し、これらを更新することで、実験結果を再現する燃焼反応機構を構築した。さらに、着火特性だけでなく伝播特性を再現することができる燃焼反応モデルを構築することができたことは、今後のアンモニア燃焼解析の上で貴重な成果である。近年アンモニア燃焼は他のプロジェクトでも検討されており、本成果が十分活用できるものと期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Hisashi Nakamura, Susumu Hasegawa, “Combustion and ignition characteristics of ammonia/air mixtures in a micro flow reactor with a controlled temperature profile” Proceedings of the Combustion Institute (2017) 36, 4217-4226.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

受賞

1. 中村 寿, 「火炎クロマトグラフ法による燃焼反応機構の研究」, 平成 28 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰(若手科学者賞), 2016 年 4 月 20 日受賞.

招待講演(海外)

1. Nabih Chaumeix, Hisashi Nakamura, “Regimes of Overlap: RCMs, Shock Tubes, Flow Reactors and Engines – Complementary Measurements / Insights into Differences” 3rd International RCM Workshop, Seoul, Korea, July 29, 2016.
2. Hisashi Nakamura, “Towards chemical kinetic study using weak flames in micro flow reactor with controlled temperature profile” 3rd International Workshop on Flame Chemistry, Seoul, Korea, July 30, 2016.

招待講演(国内)

1. 中村 寿, 「温度分布制御マイクロフローリアクタによる各種燃料の反応性評価と反応モデル検証」, 化学工学会 第 48 回秋季大会, 2016 年 9 月 8 日.

招待論文

1. 中村 寿, 「温度分布制御マイクロフーリアタによるアンモニ燃焼反応機構の検証」, 日本伝熱学会誌 (2016) 第 55 卷 230 号, 25-31.
2. 中村 寿, 丸田 薫, 「温度分布制御マイクロフーリアタによるガスタービン燃料の着火特性評価」 日本ガスタービン学会誌 (2016) 第 44 卷 2 号, 69-75.

研究報告書

「ゼロエミッションを実現するアンモニア燃焼触媒の物質設計と応用」

研究タイプ： 通常型

研究期間： 平成 25 年 11 月～平成 29 年 3 月

研究者： 日隈 聡士

1. 研究のねらい

本研究では、NH₃ をカーボンフリーな石油代替燃料として位置づけ、次世代燃焼器へ広く利用する上で重要となる燃焼触媒の材料設計を確立する。希薄 NH₃-空気混合気を低温から触媒表面によって反応開始し、安定な気相希薄燃焼状態を誘発するために、高活性と高耐熱性を併せもつ材料を創出する。Thermal NO_x および Fuel NO_x の生成を抑え、N₂ と H₂O のみ生成するゼロエミッションを達成するための貴金属フリーの触媒を設計する。作動状態にある触媒の局所構造を解析し、触媒作用を詳細に解明するとともに、触媒設計にフィードバックしてさらなる高性能化を図る。従来には研究例がほとんどない NH₃ 燃焼触媒の基礎から応用に至る系統的な物質設計の学理を確立して、将来の NH₃ 燃料構想を実現する礎となる知見を創出し、再生可能エネルギー高度利用社会の実現に貢献する。

2. 研究成果

(1) 概要

化石燃料の枯渇や地球温暖化への対策、さらには原子力発電代替をも視野に入れた再生可能エネルギー高度利用社会への移行は、先進諸国に共通する最重要課題である。H₂ はクリーンな二次エネルギーの候補であるが、液化が困難であるため、貯蔵・輸送し易い液体キャリアへの変換が必須となる。中でも Haber-Bosch 法による大規模製造が適用可能な NH₃ は H₂ 密度が高い上、液化が容易である(1 MPa 未満、室温)。

一方、本研究では H₂ エネルギーキャリアである NH₃ の燃料としての高い可能性に注目した。NH₃ は燃焼熱 380 kJ·mol⁻¹ の可燃性ガスで、ガソリンや軽油等の代替燃料として自動車、航空機、船舶、火力発電や製鉄所等、内燃・外燃機関で幅広く利用できる。NH₃ 燃焼によって生成する Thermal NO_x 濃度はガソリン燃料燃焼によって生成する濃度とほぼ等しい。一方、短所としては Fuel NO_x を生成する危険性が高く、燃焼性ならびに燃焼速度が低い点が挙げられる。

以上の欠点を補い、NH₃ のクリーン燃料としての可能性を高めるために触媒燃焼法の適用を着想した。触媒燃焼とは予混合した燃料-空気混合物を触媒層に供給して生じる表面反応によって安定化された気相希薄燃焼状態を言い、体積燃焼速度を高め、NO_x 生成を劇的に低減する画期的な技術として天然ガス燃料等を対象に 1990 年代までに活発に研究された。しかしながら、NH₃ 燃料に対する研究例は皆無であり、触媒設計には基礎的知見の集積が望まれる。特に Thermal NO_x 濃度は低くても、Fuel NO_x を生成するリスクがあるため、これを回避する触媒設計が強く求められる。本研究では、これまでの触媒設計に関する知見と技術を総動員し [5. 論文 1.,2.参照]、新しい発想を取り入れて高性能な NH₃ 燃焼触媒の材料設計に挑戦する。

以上より本研究で開発する燃焼触媒の目標性能を『NH₃ 燃焼開始温度: 200 °C 以下』、『N₂O・NO 選択率: 2% 以下』、『耐久性・耐熱性: 900 °C × 500 h 処理後も性能維持』とした。

(2) 詳細

研究テーマ A 『遷移金属酸化物の NH₃ 触媒燃焼特性評価』

NH₃ の低温燃焼と NO_x および N₂O の生成抑制に有効な遷移金属酸化物を探索した。金属酸化物の NH₃ 触媒燃焼特性は、固定床流通反応装置を用いて昇温法で測定した(10 °C·min⁻¹, 1.0% NH₃, 0~18% O₂, He balance, 0.1 MPa, W/F = 5.0 × 10⁻⁴ g·min·cm⁻³)。酸素過剰率は $\lambda = (\rho_{O_2}/\rho_{NH_3})_{exp.}/(\rho_{O_2}/\rho_{NH_3})_{stoichiom.}$ で表した。

量論比($\lambda = 1$)における触媒を用いない NH₃ 燃焼反応は、約 500 °C から開始したが、モデル触媒の Pt/Al₂O₃ を用いると約 270 °C から反応が開始した。主な遷移金属酸化物の NH₃ 燃焼活性を Pt/Al₂O₃ と比較すると、Ag₂O > MnO₂ > Co₃O₄ > Pt/Al₂O₃ > CuO > Fe₂O₃ ≈ V₂O₅ > NiO の序列を示した。得られた NH₃ 転化率が 10% に達する温度(T₁₀)を、金属酸化物(M_xO_y)から酸素(O)を 1 mol 放出する際のエンタルピー変化($\Delta H^\circ : M_xO_y \rightarrow M_xO_{y-1} + 1/2O_2$)に対してプロットした(図 1)。その結果、高活性を示した金属酸化物ほど ΔH° は低い傾向にあったことから、NH₃ 燃焼活性は金属-酸素間結合強度に依存すると推定される。すなわち、NH₃ 触媒燃焼は CH₄ 燃焼と同様、Mars-van Krevelen 機構として進行する可能性が示唆される。酸素過剰条件($\lambda = 24$)においても、類似の相関が認められた。

一方、生成物選択性については、金属酸化物と Pt/Al₂O₃ 触媒のいずれの場合でも、熱力学的予測(N₂ 生成反応)に反して NO の生成が認められた。しかしながら、酸化銅(CuO_x)の NO 選択率は金属酸化物の中で最も低い値を示した[5. 論文 3. 参照]。

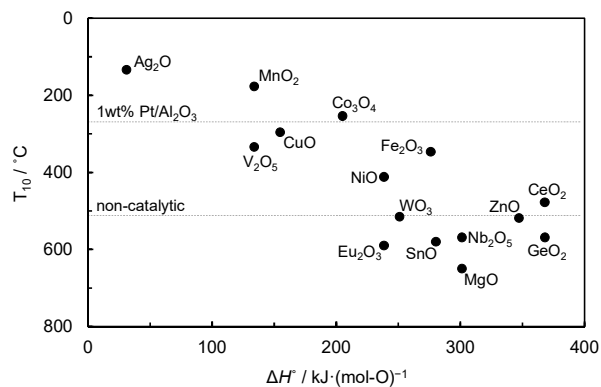


図 1 金属酸化物の NH₃ 燃焼活性(T₁₀)とその酸化物(M_xO_y)から酸素(O)を 1 mol 放出する際のエンタルピー変化($\Delta H^\circ : M_xO_y \rightarrow M_xO_{y-1} + 1/2O_2$)の相関。

研究テーマ B 『CuO_x/10Al₂O₃·2B₂O₃(10A2B)触媒の開発』

高 N₂ 選択性を示した CuO_x に着目し、種々の担体に担持した CuO_x の NH₃ 触媒燃焼($\lambda = 2$)の活性および生成物選択性を系統的に調べたところ、ホウ酸塩(10Al₂O₃·2B₂O₃ = 10A2B)担持 CuO_x 触媒が他の担持触媒に比べて、高活性と高 N₂ 選択性を示すことを見出した。そこで耐熱性を調べるため、空气中 900 °C × 100 h 処理後(aged)の CuO_x/10A2B の局所構造と NH₃ 触媒燃焼特性を検討した。

図 2 に CuO_x/10A2B(aged)の HAADF-STEM/EDX 像を示す。結晶性の高い約 50 nm の 10A2B 上に数 nm のクラスター状粒子が高分散しており、EDX 分析よりその

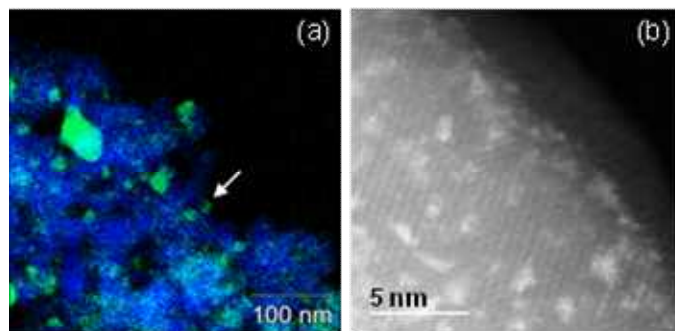


図 2 CuO_x/10A2B(aged)の(a)EDX 像(青: Al-K, 緑: Cu-L)と(b)白矢印で示す箇所の HAADF-STEM 像。

組成は Cu を含んでいると推定された。XRD および XAFS による構造解析結果を考慮すると、調製後の CuO が熱処理によって 10A2B と固相反応を引き起こし、CuAl₂O₄を形成する過程で分散・析出したと推察される。同様な粒子は CuO_x/Al₂O₃(aged)でも認められたが、CuO_x/10A2B(aged)ではこの他 20 nm 以上に凝集した CuO_x粒子も確認された。

表 1 に担体と熱処理前後の担持触媒の触媒特性をまとめて示す。Cu 粒子が微細なほど T₁₀ が低い傾向が認められ、高分散 CuO_xが NH₃ 低温燃焼に有効であり、配位不飽和(*cus*)となるため Cu²⁺の割合が減少したと考えられる。高 N₂ 選択率を示した熱処理前後の CuO_x/10A2B は、Al₂O₃ に比べて NH₃ 吸着量が多いのに対して、NO および CO₂ 吸着量は低い値を示した。

表 1 担体と熱処理前後の担持触媒の触媒特性

Catalyst	Phase	T ₁₀ a / °C	T ₉₀ a / °C	Selectivity at T ₉₀ a / %			S _{BET} / m ² ·g ⁻¹	Reduction temperature b / °C	Cu dispersion c / %	Cu particle size c / nm	Cu ²⁺ /Cu d / %	Desorbed gas e / mmol·m ⁻²		
				N ₂	N ₂ O	NO						NH ₃	NO	CO ₂
10A2B	10A2B	575	819	91	<1	9	78	—	—	—	—	1.5	0.044	0.10
CuO _x /10A2B	CuO/10A2B	307	474	97	2	1	77	210	27	3.9	55	2.1	0.025	0.07
CuO _x /10A2B(aged)	CuAl ₂ O ₄ /10A2B	325	536	96	3	1	56	215	11	9.7	66	1.3	0.015	0.09
Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	536	818	78	<1	22	173	—	—	—	—	1.1	0.054	0.38
CuO _x /Al ₂ O ₃	CuAl ₂ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃	303	476	92	6	2	149	185	43	2.4	34	1.3	0.050	0.27
CuO _x /Al ₂ O ₃ (aged)	CuAl ₂ O ₄ /α, γ-Al ₂ O ₃	295	450	91	8	1	102	155	56	1.8	37	0.4	0.063	0.11

^a NH₃ 転化率が 10% および 90% に達する温度。 ^b H₂-TPR より求めた還元温度。 ^c H₂-TPR より求めた Cu の分散度と粒子径。 ^d Cu 2p XPS より求めた酸化状態。 ^e NH₃, NO および CO₂-TPD より求めた脱離量。

NH₃-NO-O₂ 反応特性についても調べたところ、熱処理前後の 10A2B がより幅広い温度域で高い NO 転化率を示した。これは NH₃ 燃焼の過程で、NH₃ 酸化によって生成する NO が NH₃ とさらに反応することで高い N₂ 選択率を達成することを示唆する。

一方、N₂O 生成過程については、NH₃ 酸化反応や NH₃-NO 反応において、N₂O は NH(imide) と NO との反応より生成するとこれまで報告されている。in-situ FT-IR を用いて触媒上の NH₃ の吸着形態を調べると、CuO_x/Al₂O₃ では NH の存在が認められたが、CuO_x/10A2B では認められなかったことから N₂O の生成挙動と一致した。

以上の結果より、担持 CuO_x 触媒の NH₃ 触媒燃焼の反応機構は図 3 のように推定される。CuO_x が微細なほど低温燃焼活性が認められたことから、高分散状態の CuO_x (*cus* Cu) が NH₃ 低温燃焼に有効であると考えられる。NH₃ 燃焼の際に NO を副生するが、未燃の NH₃ とさらに反応することで N₂ へ還元される。CuO_x/10A2B の場合、高い NH₃ 吸着能と活性な Cu²⁺ によって NH₃-NO 反応を促進して高 N₂ 選択性を達成する。これに対して CuO_x/Al₂O₃ の場合、NH₃ の解離吸着によって生成した NH と NO の反応によって N₂O を生成すると推定される。

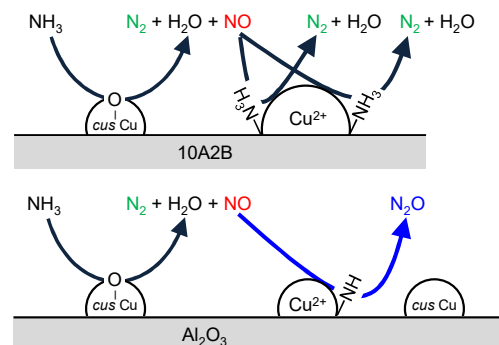


図 3 担持 CuO_x 触媒の NH₃ 燃焼反応機構。

本テーマ B で開発した CuO_x/10A2B の触媒性能は、『NH₃ 燃焼開始温度(T₁₀): 307 °C』、『T₉₀ における N₂O・NO 選択率: 2%・1%』、『耐久性・耐熱性: 900 °C × 500 h 処理後も性能維持』である [5. 論文 4., 特許 1. 参照]。

研究テーマ C 『CuO_x/Ag/Al₂O₃ 触媒の開発』

Al₂O₃系担体に担持した CuO_xが高 N₂ 選択性、Ag が高活性を示すことを明らかにしたため、NH₃ 低温燃焼と高 N₂ 選択性の両立を目的として CuO_x/Ag/Al₂O₃を調製し、その NH₃ 触媒燃焼特性を評価した。

Ag を先に逐次含浸した CuO_x/Ag/Al₂O₃ について、HAADF-STEM/EDX 観察した(図 4)。調製後の触媒では CuO_x と Ag は近接して担体全体に高分散しており、Ag の平均粒子径は 3.2 ± 1.0 nm となった。一方、CuO_x/Ag/Al₂O₃(aged)では、Ag は 10 nm 以上に粒子成長し、近接している CuO_x と Ag の割合は減少した。

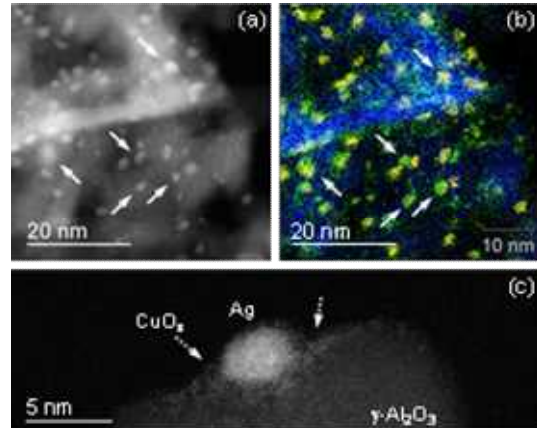


図 4 CuO_x/Ag/Al₂O₃ の (a)HAADF 像, (b)EDX 像(青: Al-K, 緑: Cu-L, 黄: Ag-L) と (c)高倍率で観察した HAADF 像.

調製後の CuO_x/Ag/Al₂O₃ は、CuO_x/Al₂O₃ より高活性を示したが、Ag/Al₂O₃ よりは低活性となった。一方、熱処理後では S_{BET} の著しい低下と Ag 粒子成長のため活性劣化した。NH₃ 燃焼活性と XAFS より求めた Ag-Ag の配位数の相関について着目すると、高活性を示した触媒ほど配位数は低い傾向にあった。すなわち、高分散な Ag が NH₃ 低温燃焼を促進すると推察される。中でも、CuO_x/Ag/Al₂O₃ が高活性(T₁₀: 212 °C)と高 N₂ 選択性(98%)を両立した。

図 5 に調製後の触媒について、N₂, N₂O および NO 選択率の反応温度依存性を示す。CuO_x/Ag/Al₂O₃ の NH₃ 転化率曲線は、CuO_x/Al₂O₃ より低温側にシフトし、Ag/Al₂O₃ に類似している。CuO_x/Al₂O₃ および Ag/Al₂O₃ は NH₃ 燃焼が完結

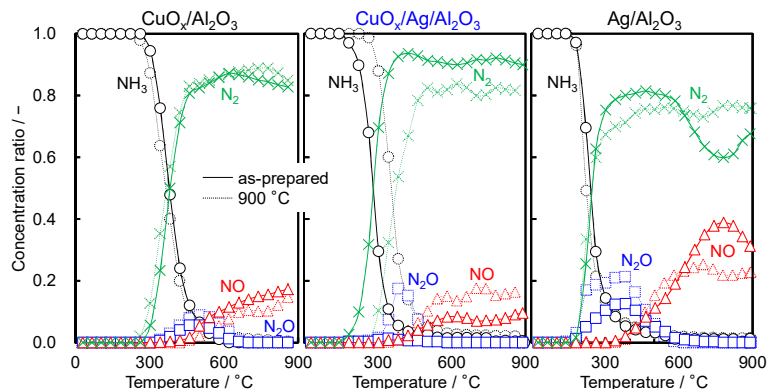


図 5 熱処理前後の担持触媒の NH₃ 触媒燃焼反応特性. 反応条件: 1.0% NH₃, 1.5% O₂, λ = 2, He balance, W/F = 5.0 × 10⁻⁴ g·min·cm⁻³.

する温度以上で NO が生成するが、CuO_x/Ag/Al₂O₃ は NH₃ 燃焼完結後も NO 生成を抑制し、高 N₂ 選択性を示した。このような特性は 900 °C 熱処理後と物理混合触媒で認められなかったことから、高い N₂ 選択性を達成するためには CuO_x と Ag は近接して担体全体に高分散している必要があると推察された。

本テーマ C で開発した CuO_x/Ag/Al₂O₃ の触媒性能は、『NH₃ 燃焼開始温度(T₁₀): 212 °C』、『T₉₀における N₂O・NO 選択率: 2%・1%以下』、『耐久性・耐熱性: 800 °C × 100 h 処理後も性能維持』である。

以上のように本研究によって、ゼロエミッションを実現するために必要な物質設計指針を得ることができ、その指針に従って触媒を最適化できれば更に高性能な NH₃ 燃焼触媒を創出できると考えられる[5. 論文 5, 特許 2. 参照]。

3. 今後の展開

これまで得られてきたゼロエミッションを実現するための物質設計指針に基づき、今後も高性能な NH₃ 燃焼触媒の開発を進める。触媒成分としては CuO_x を基軸として、第二成分に Ag 等の添加と組成比の最適化を図り、特異な相乗効果を発現させる。担体成分としては Al₂O₃ をベースに酸性質を高めるために有効な複合酸化物を適用し、その高比表面積・多孔化を検討する。

一方、開発した触媒の応用については、従来型のマイクロガスタービンだけでなく、特許を取得した『NH₃ 燃焼熱を利用した NH₃ 分解 H₂ 製造法』への用途を提案した。今後、実用化するために燃焼分野の研究者を含む産学連携によって触媒燃焼器の開発に向けた研究に着手し、世界を先導する画期的なエネルギー技術として展開する。特に JST 主体の『新技術説明会』や『マッチングプランナー』等を通して、積極的に共同研究に繋げる。

加えて、H₂O を含まない NH₃ の触媒燃焼のみならず、H₂O に溶解させた NH₃ エネルギーキャリアを想定した触媒燃焼反応についても着手する。また、NH₃ 燃料電池等からの排出が想定される slip NH₃ 酸化(浄化)触媒へ応用についても検討する。

以上のように本研究で得られた成果は、燃料用途としての NH₃ 利用だけでなく本領域の戦略目標である『エネルギーキャリア(NH₃)の利用のための革新的基盤技術の創出』に貢献するものとなり、今後も基礎から応用に至る一貫した研究を進める。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

研究目的の達成状況: 本研究で掲げた目標性能の『NH₃ 燃焼開始温度: 200 °C 以下』、『N₂O・NO 選択率: 2% 以下』、『耐久性・耐熱性: 900 °C × 500 h 処理後も性能維持する』を概ね満足する新規 NH₃ 燃焼触媒の創出に成功したと考える。課題は残されているが、本研究でゼロエミッションを実現するために必要な物質設計指針を得ることができ、その指針に従って触媒を最適化すれば更に高性能な NH₃ 燃焼触媒を創出できると考えられる。

研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況): 研究費は NH₃ 触媒燃焼反応特性を評価するために必要なガス分析器を中心に執行した。複数の反応特性評価システムを構築することにより、研究の進捗を高めることができた。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む): 本研究で得られた成果は、燃料用途としての NH₃ 利用だけでなく、本領域の戦略目標である『エネルギーキャリア(NH₃)の利用のための革新的基盤技術の創出』に貢献するものとなった。今後も基礎から応用に至る一貫した研究を進め、先進諸国に共通する最重要課題である再生可能エネルギー高度利用社会への構築に向けて本研究を進める。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究ではエネルギーキャリアとして注目される NH₃ の燃料としての高い可能性に注目し、クリーンな燃焼の可能性を高めるために触媒燃焼法の適用を着想した。これまでアンモニア燃焼触媒に関する研究例が少ない中、本研究では高性能な NH₃ 燃焼触媒の材料設計指針を

明らかにした。燃焼触媒の開発を低温での NH₃ 燃焼開始、低 N₂O・NO 生成量、耐久性・耐熱性という視点から評価した。数種の遷移金属酸化物触媒では貴金属より高い NH₃ 燃焼活性を示すことが見出された。また酸化銅(CuO_x)が低い NO 選択率を示したことから、種々の担体に担持した CuO_x の NH₃ 触媒燃焼(空燃比 λ = 2)の活性および生成物選択性を系統的に調べたところ、ホウ酸塩(10Al₂O₃・2B₂O₃ = 10A2B)担持 CuO_x 触媒が他の担持触媒に比べて、高活性と高 N₂ 選択性を示すことを見出した。CuO_x/10A2B の触媒性能は、NH₃ 燃焼開始温度、低い N₂O 及び NO 生成量、十分な耐熱性という点で優れていた。さらに高い触媒性能を有する CuO_x/Ag/Al₂O₃ を開発した。以上のように本研究によって、ゼロエミッションを実現するために必要な物質設計指針を得ることができ、さらに高性能な NH₃ 燃焼触媒の活性の要因を明確にした点は重要である。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. <u>Satoshi Hinokuma</u> , Hayato Kogami, Noriko Yamashita, Yasuo Katsuhara, Keita Ikeue, Masato Machida Subnano-particle Ge catalyst prepared by pulsed arc-plasma process <i>Catalysis Communications</i> , Vol. 54, 81–85 (2014).
2. <u>Satoshi Hinokuma</u> , Noriko Yamashita, Yasuo Katsuhara, Hayato Kogamia, Masato Machida CO oxidation activity of thermally stable Fe–Cu/CeO ₂ catalysts prepared by dual-mode arc-plasma process <i>Catalysis Science & Technology</i> , Vol. 5, 3945–3952 (2015) Inside Front Cover .
3. <u>Satoshi Hinokuma</u> , Hiroki Shimanoe, Shun Matsuki, Michihisa Kawano, Yusuke Kawabata, Masato Machida Catalytic Activity and Selectivities of Metal Oxides and Pt/Al ₂ O ₃ for NH ₃ Combustion <i>Chemistry Letters</i> , Vol. 45, 179–181 (2016).
4. <u>Satoshi Hinokuma</u> , Shun Matsuki, Yusuke Kawabata, Hiroki Shimanoe, Saaya Kiritoshi, Machida Masato Copper Oxides Supported on Aluminium Oxide Borates for Catalytic Ammonia Combustion <i>The Journal of Physical Chemistry C</i> , Vol. 120, 24734–24742 (2016).
5. <u>Satoshi Hinokuma</u> , Yusuke Kawabata, Shun Matsuki, Hiroki Shimanoe, Saaya Kiritoshi, Masato Machida Local Structures and Catalytic Ammonia Combustion Properties of Copper Oxides and Silver Supported on Aluminum Oxides <i>The Journal of Physical Chemistry C</i> , Vol. 121, 4188–4196 (2017).

(2) 特許出願

研究期間累積件数：2 件

1. 発 明 者： 日隈 聡士, 町田 正人

発明の名称: アンモニア燃焼触媒の製造方法、及びアンモニア触媒燃焼によって生成する熱の利用方法

出願人: 熊本大学

出願日: 2015/8/6

出願番号: 特願 2015-156425

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

<招待講演>

1.

発表者: 日隈 聡士

題目: 資源およびエネルギー問題を解決する高分散担持金属触媒の物質設計

学会名: 第4回九州若手セラミックフォーラム & 第44回窯業基礎九州懇話会

発表日: 2014/9

2.

発表者: Satoshi Hinokuma

題目: Ammonia as a Green and Sustainable Fuel

学会名: WPI-I²CNER-EnMaCh, Joint International Symposium,

発表日: 2016/2

<受賞>

1.

受賞名: XAFS 夏の学校 2015 ポスター賞

受賞者: 吉田 右, 狩野 旬, 押目 典宏, 日隈 聡士, 加藤 和男, 新田 清文, 水牧 仁一朗, 池田 直, 藤井 達生, 大久保 智子, 上田 剛慈

題目: 強誘電体と接合した金属微粒子の局所構造解析

受賞日: 2015/9

2.

受賞名: 熊本大学 研究活動表彰

受賞者: 日隈 聡士

題目: ゼロエミッションを実現するアンモニア燃焼触媒の物質設計と応用

受賞日: 2015/11, 2016/11

3.

受賞名: 第117回触媒討論会 触媒学会優秀ポスター発表賞

受賞者: 川畑 悠介, 松木 駿, 島ノ江 明生, 日隈 聡士, 町田 正人

題目: $10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 担持酸化銅の局所構造とアンモニア触媒燃焼特性

受賞日: 2016/3

4.

受賞名: 2016 Joint RCBJSF-IWRF conference, Young Scientist Award

受賞者: Tasuku Yoshida, Jun Kano, Norihiro Oshime, Satoshi Hinokuma, Yusuke Tamenori, Kazuo Kato, Kiyofumi Nitta, Masaichiro Mizumaki, Naoshi Ikeda, Tatsuo Fujii, Tomoko Okubo, Takeji Ueda

題 目: Valence Anomaly of Palladium Oxide Particles on BaTiO₃
受 賞 日: 2016/6

5.
受 賞 名: The 55th Symposium on Basic Science of Ceramics, Best Presentation Award
受 賞 者: Satoshi Hinokuma
題 目: Local structures and catalytic ammonia combustion properties of copper oxides supported on aluminium oxide borates
受 賞 日: 2017/1

<著作物>

1.
著 者: 日隈 聡士
題 目: アークプラズマ法を用いる高分散担持触媒の設計
雑 誌 名: Catalysts & Catalysis, Vol. 58, No. 3, 127-130 (2016).

2.
著 者: 日隈 聡士
題 目: 高窒素選択性を示すアンモニア燃焼触媒の開発
雑 誌 名: 化学工業 6 月号 , Vol. 67, 28-34 (2016).