

「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」

平成 25 年度採択研究代表者

H26 年度 実績報告書

永岡 勝俊

大分大学工学部

准教授

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
特殊反応場の構築に関する基盤技術の創成

§ 1. 研究実施体制

(1)「永岡」グループ

① 研究代表者:永岡 勝俊 (大分大学工学部、准教授)

② 研究項目

- ・アンモニア分解プロセスの創成
- ・アンモニア合成プロセスの創成

(2)「杉本」グループ

① 主たる共同研究者:杉本 学 (熊本大学大学院自然科学研究科、准教授)

② 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

§ 2. 研究実施の概要

現在、海外で再生可能エネルギーによっ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、消費地で高効率な分散型電源である燃料電池により発電することが期待されている。そこで、本研究では、20℃、0.8 MPa程度で液化が可能であり、水素含有量やエネルギー密度が高く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、非常に温和な条件でアンモニアを分解し水素を取り出す革新的な技術の開発

を核とし、温和な条件でアンモニアを合成する触媒の研究開発も行っている。H26年度の研究成果は以下の通りである。

アンモニア分解プロセスの創成では、常温でアンモニア、酸素、不活性ガスの混合ガスを流すだけで、瞬時にアンモニアを分解し水素を製造する「アンモニア酸化分解の常温駆動プロセス」に用いる担持Ru触媒系の探索を行った。その結果、これらのうちいくつかの触媒系では常温駆動の繰り返しにより、水素製造プロセスの起動・停止の繰り返しが可能であることを見出した。なお、これらの触媒は、無加熱条件にもかかわらず、常温駆動後に100 hに渡って非常に高く安定したアンモニア転化率、酸素転化率、水素収率を示した。さらに、この常温駆動のメカニズムの解明を試みたところ、反応ガス供給時に触媒が自己発熱し、このときの自己発熱温度が、アンモニアの酸化分解の反応開始温度まで到達することで、結果的にアンモニアの酸化分解が常温から駆動されることが明らかとなった。

アンモニア合成プロセスの創成では、低温・低圧でアンモニア合成に対して高い活性を示すRu/Pr₆O₁₁について詳細に検討した。一般にRuはH₂の被毒を受けるが、速度解析の結果からこの触媒はH₂の被毒を受けないことが分かった。また、ラボで調製したものと市販品のPr₆O₁₁を比較し、いずれの触媒もH₂被毒を受けないことが明らかとなったが、活性はラボで調製したものが高かった。これらを含む種々の担持Ru触媒をHAADF-STEM像、EDXマッピングによって観察した。その結果、ラボで調製したPr₆O₁₁上のRuの状態は、市販のPr₆O₁₁や他の金属酸化物を担体とした場合と明らかに異なることがわかった。さらに、高圧では反応ガスのH₂/N₂比がアンモニア収率に大きな影響を与えることを明らかにし、H₂/N₂比を変更することによってアンモニア生成速度を向上させることに成功した。

アンモニア合成・分解反応については、MgOに担持された球状Ru微粒子への気体分子(H₂、N₂、NH₃)の吸着に関する第一原理分子動力学計算を行い、吸着挙動について調べた。計算では温度と圧力を設定し、系の時間発展を求めた。これらの計算では気体分子を複数個導入して行ったものであり、特定の反応座標を定義するものでもないことから、現実に近い計算となっている。計算の結果、H₂分子が容易に解離吸着すること、NH₃分子は特定のサイトに吸着した際に解離吸着が起こること、N₂分子はほとんど不活性で、解離吸着が困難であった。行った一連の計算では、吸

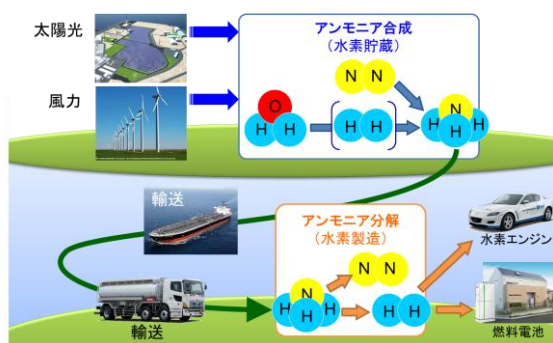


図. アンモニアをキャリアとするエネルギー貯蔵・輸送システム.

着子がRu触媒のみならず担体と相互作用していることを示唆するトラジェクトリーが得られており、複数のサイトとの相互作用によって様々な吸着構造が実現されている可能性が示唆された。