

終 了 報 告 書

S I P（戦略的イノベーション創造プログラム）

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「アンモニア利用基盤技術」

研究題目「金属間化合物を利用した高性能アンモニア分解触媒の開発」

研究開発期間： 平成26年7月1日～平成27年3月31日
研究担当者： 小松 隆之
所属研究機関： 東京工業大学

目次

1. 本研究の目的
2. 研究開発目標と平成26年度末マイルストーン
3. 研究開発実施内容
 - 3-1. バルク金属間化合物触媒を用いた化合物組成の検討
 - 3-2. バルク金属間化合物の多孔質化による高活性触媒の開発
 - 3-3. 担持 Ru 触媒の検討
 - 3-4. まとめ
 - 3-5. 今後の課題
4. 外部発表実績
5. 特許出願実績
6. 参考文献

図表一覧

- 図1. Ru 系金属間化合物バルク触媒のアンモニア分解活性
- 図2. アルカリ処理前後の XRD パターン
- 図3. Al 溶出率と比表面積の関係
- 図4. アルカリ処理した $\text{Ru}_2\text{LaAl}_{10}$ の細孔径分布
- 図5. Al 溶出率と表面 Ru 原子数の関係
- 図6. アンモニア転化率の経時変化
- 図7. Al 溶出率とアンモニア転化率の関係
- 図8. Al 溶出率と Ru1 g あたりの水素生成速度の関係
- 図9. Al 溶出率と表面 Ru 原子あたりの活性の関係
- 図10. シリカ担持 Ru 系バイメタリック触媒の XRD パターン
- 図11. Ru-Ti/SiO₂ の XRD パターン
- 図12. Ru-Ti/SiO₂ の触媒活性に対する Ti/Ru 比の影響
- 図13. La₂O₃ 担持量と比表面積の関係
- 図14. La₂O₃ 添加 Ru/Al₂O₃ 触媒の XRD パターン
- 図15. La₂O₃ 担持量と結晶子径の関係
- 図16. La₂O₃ 担持量と Ru 分散度の関係
- 図17. La₂O₃ 担持量と触媒活性の関係(1) SV=20,000 h⁻¹
- 図18. La₂O₃ 担持量と触媒活性の関係(2) SV=2,000 h⁻¹、反応温度：650℃

図 19. Ru/MgO 触媒の焼成温度の影響

図 20. CO₂ 共存の影響

図 21. H₂O 共存の影響 (H₂O 濃度 0.6%)

表 1. Ru 系バイメタリック触媒上でのアンモニア分解

1. 本研究の目的

CO₂ 排出量を大幅に削減するには、脱化石燃料による低炭素社会への移行を進める必要がある。そのためには再生可能エネルギーの大規模利用を伴った水素社会の普及が重要である。しかし、水素の利用は貯蔵や輸送に関して、技術的なハードルを多く抱えており、純水素を使用したシステムの構築は困難をともしなう。また、太陽光や風力などの再生可能エネルギーは、生産地が一般には都市部などの消費地からは遠隔にあり、さらに時間や季節、天候によって得られるエネルギー量が大きく変動する。クリーンで、かつ量的なポテンシャルも備えている再生可能エネルギーを大規模に利用するためには、エネルギーを水素を含む化学物質（エネルギーキャリア）に変換し、これを消費地まで運搬して最適の形でエネルギーに戻すようなシステムの構築が必要となる。アンモニアは、肥料原料や汎用化学品原料として大量に使用され、その製造は Haber-Bosch 法として確立されている。沸点が-33°C であり、水素と比較して容易に液化可能である。加えてアンモニアの水素貯蔵量は約 18wt%であり、水素吸蔵合金 (<5wt%) や高压水素に比べてはるかに高密度で水素を含有している。この水素貯蔵量は、液体水素、有機ハイドライドと比べても多い。また製造・輸送・貯蔵まで一貫した技術が十分に整備されており、次世代の低炭素社会を担うエネルギーキャリアとしての可能性を十分に秘めている。エネルギー消費地における水素への変換、燃料電池デバイス、燃焼などアンモニアの利用技術が確立されることにより、アンモニアをエネルギーキャリアとする社会の構築が実現可能となる。炭化水素を燃料源とする燃料電池や燃焼によるエネルギー変換技術の多くは、すでに実用化あるいは実証段階にある。現在、炭化水素や水素燃料で確立されている技術を、エネルギーキャリアであるアンモニア燃料を利用可能な形に改変あるいは転用することにより、アンモニアの燃料としての有効性を早急に明らかにすることが重要である。本プロジェクトの中でその有効性を際立たせることによって、アンモニアのエネルギーキャリアとしてのポテンシャルと将来像が広く認知され、その結果、アンモニア利用技術より高いハードルがあると考えられている再生可能エネルギーからのアンモニア製造技術についても推進、加速されることが期待できる。

アンモニアをエネルギーキャリアとする社会の実現に向けては、その製造においても、利用においてもいくつかの課題がある。アンモニア合成に必要な水素の製造は主に化石燃料の改質反応によって行われている。しかし、化石燃料は有限の資源であることおよび改質反応に多大なエネルギーが必要であることが問題となる。そこで、太陽光や風力などの再生可能エネルギーを利用した水素製造に転換する必要がある。しかし太陽光や風力は時間や季節、天候によって得られるエネルギー量が変動しやすく、また変換効率が低く、コストが高い。バイオマス燃料の利用も考えられているが、低いエネルギー密度や高コストという問題がある。これらの技術については更なる進歩が望まれる。アンモニアの合成に関して、現在、高温高压合成法である Haber-Bosch 法が用いられている。現在の合成法では、全人類が使用するエネルギーの数パーセントという莫大な量を消費している。しかし、近年、常圧アンモニア合成法の開発に関する研究も行われており、今後の成果が期待され

る。

消費地における高効率なアンモニア利用方法としては、以下の3種の方法が考えられる。1つめは水素としての利用である。この利用法を実現させるには、水素ステーションおよびプロトン交換膜形燃料電池（PEMFC）に適用可能なアンモニア分解・高純度水素発生技術の確立が必要である。アンモニア分解により製造した水素中にはアンモニアが一部未反応のまま混入する。1ppmのアンモニアを含む水素であっても1週間使用すると、燃料電池が劣化することが報告されており、分解しきれなかったアンモニアを燃料電池に対する影響が無い濃度まで分離除去することが必要である。日本自動車研究所（JARI）では、水素中の微量な不純物の種類や量が燃料電池の発電性能に及ぼす影響を標準セルを用いて定量的に評価し、FCV用の水素燃料の国際規格としてアンモニア濃度を0.1ppmに定めた。そこで、本プロジェクトではアンモニア分解・除去によりこの規格を満たす高純度水素を製造する技術の確立し、モデル実験システムを設計試作することを目指す。このような技術が基盤となって、最終的には燃料電池自動車の本格的商用化が想定されている2030年までに反応器100Lスケールのシステムが開発され、燃料電池自動車100台規模に対応する水素ステーションへと展開する技術の確立が期待される。

2つめは燃料電池燃料としての直接利用である。これは燃料電池デバイスにアンモニアを直接導入して高効率な発電を達成し、さらに発生した熱を有効にシステム内または外部で利用する方法である。アンモニア燃料電池については、SIP内の別プロジェクト（アンモニア発電）において信頼性の向上や1kW級SOFCシステムの可能性が検討される予定になっており、本プロジェクトも密接に連携しながら効率的に研究開発を進めていく必要がある。アンモニア分解ーアニオン交換膜形燃料電池についても同様のペースでボタンセル、単セル、ショートスタックと試験を進め、問題点や特徴、効率を明確にする。このような性能に関するデータとモデリングを組み合わせることによりSOFCやPEMFCシステムと比較が可能となるため、用途のすみわけや新たな展開領域が開拓できるものと考えられる。

3つめは直接燃焼による利用である。アンモニア直接燃焼は、あらゆる燃焼機器に応用できる可能性がある。熱物性値がプロパンに近いことは燃料として大きな利点である。しかし、当面のアンモニア生産量を考慮すれば、始めに中規模分散型エネルギープラント、一定割合の自動車用エンジン、CO₂排出削減が義務づけられる工業炉に対して利用分野が開拓されるべきであろう。それらの実績が積まれた段階でより広範な燃焼器に適応が拡大していくが、それにはアンモニアの分散管理、アンモニア供給システムなどの発達が必要であり、安全性・信頼性の向上やより厳しい管理方法など別の要素の技術発展も必要となる。更なる利用分野への展開として、航空用エンジン、大規模発電などが期待されるが、アンモニア生産量、供給量の格段の増大を必要とする。

本グループでは、上記3種の利用法のうち、1つめの分解による水素としての利用をターゲットとしている。すなわちアンモニアの触媒による高効率分解と、残存アンモニアの膜分離を組み合わせることによる高純度水素の製造である。その中で本機関における研究

では、高効率アンモニア分解・分離グループのメンバーとして、固体触媒によるアンモニア分解を用いた水素製造技術の開発について検討する。現在、天然ガスの改質(700~1100℃)により水素が製造されており、汎用のステンレススチール(SUS)は使用が困難である。本研究では、SUSの耐熱温度である650℃以下でアンモニア分解を行い、熱触媒反応を実用的な温度で作動させる技術の研究開発を行う。アンモニア分解触媒として現在Ru触媒が知られているが、アンモニア分解率は99%でありさらなる触媒活性の向上が望まれる。しかし、アンモニア、水素、窒素の化学平衡状態から、残留アンモニア濃度1000ppmの水素を生成する上で、触媒を使ったアンモニア分解による低温化の実現は非常に困難な課題である。

本研究では、固体触媒として金属間化合物に着目し、新規高性能触媒を得ることを目指す。金属間化合物は、2種以上の異なる金属が簡単な整数比で結合した結晶性化合物であり、元の金属とは全く異なる結晶構造をもつものが多く、超伝導(Nb₃Sn)、形状記憶(TiNi)などの特異なバルクの性質を示すものが知られている。表面の性質である触媒作用に関しても、純金属とは大きく異なるものと予想される。しかし、金属間化合物の触媒作用を系統的に研究した例はほとんど無い。私はすでに、金属間化合物そのものがもつ独自の触媒作用を明らかにすることを目的として、単一相の化合物を調製し、その触媒作用について検討してきた。その結果、CoGe、Pt₃Ge、Ni₃Sn₂などの遷移元素-典型元素の組合せによる非担持金属間化合物が、アセチレンの部分水素化などに高い選択性を示すことを初めて見いだしている^{1,2)}。さらに、遷移元素どうしの組み合わせによる化合物Pt₃Tiが、エチレン水素化に対しPt単体より高い活性をもつことも見いだしている³⁾。このような金属単体と比較した選択性・活性の著しい向上は、金属間化合物表面における特異な構造に起因する。すなわち、第一金属と第二金属が原子レベルで規則的に表面に配列しているため、幾何学的構造および電子状態が金属単体表面とは根本的に異なることにより、反応物の吸着および反応中間体の形成に対し特異な性能を示すことが原因と考えられる。このような効果は、通常の合金(固溶体)においても報告されてきたが、原子レベルで規則的配置をとる金属間化合物ではこれらの効果は著しく顕著に現れるものと期待される。アンモニア分解による水素製造に関しても、私のグループでは金属間化合物を触媒として研究を行っている。Ni粉末とNiを第一金属とする各種金属間化合物粉末を触媒として、流通系反応装置を用いてアンモニア分解反応を行ったところ、Ni₃Y、Ni₃La、Ni₃HfなどがNiより高い活性を示すことを見出している。

本研究におけるアンモニア分解触媒の開発の独創性は次の2点に集約される。第一点は、2種の金属原子が規則的に配列した金属間化合物に着目したことである。第二点は、単一相の化合物調製法を検討することにより、さまざまな担体上で金属間化合物微粒子を形成することである。

第一点に挙げた着眼点は、前述したように原子レベルでの規則的な配置により、例えば金属Aの周りはすべて金属Bである、というような特殊な表面を構築できることに基づく。このような表面は通常の合金では得られないものであり、金属間化合物は大きな可能性を

秘めた素材である。第二点については、触媒の高機能化に貢献する戦略である。実用触媒として使用可能な高い活性をもつ金属間化合物触媒を得るには、化合物の微粒子化が不可欠である。以下に記した方法で様々な金属間化合物微粒子を任意の担体上に自由に固定化することができれば、ほとんど研究されていない多種の金属間化合物の中から、アンモニア分解反応に高活性を示す触媒が誕生する可能性は高い。

以上の2点のうち、1点目すなわち金属間化合物を触媒としたアンモニア分解については現在まで報告例はなく、新規性は十分高い。Ru 触媒などに第二元素を添加してその効果を検討して例は多いが、いずれの場合も金属間化合物を形成するような組成および操作ではないため、場合によっては表面に固溶体合金が形成される可能性があるという程度である。2点目の金属間化合物の微粒子化については、非担持の微粒子としては金属ナノ粒子の調製法が適用可能と考えられる。しかし合金についての報告は散見されるが、金属間化合物微粒子に関する報告例はほとんど無い。さらに担体上に金属間化合物の微粒子を単一相で形成させた例もほとんど無く、混合相の一部として金属間化合物微粒子の存在が確認された例しかない。

研究の進め方は次の3つの項目に分けて行う。

- ①非担持（バルク）金属間化合物触媒を用いた触媒探索
- ②3元系金属間化合物からの特定元素のリーチングによる高表面積金属間化合物触媒の調製
- ③担体上での金属間化合物微粒子の形成

以上の3項目の結果を総合して検討し、アンモニアの分解反応に対して高活性をもつ金属間化合物触媒を得ることを目的とする。

2. 研究開発目標と平成26年度末マイルストーン

本研究における研究開発目標は以下の2点である。

【目標1】 アンモニアを 650℃以下で分解するシステムの動作原理を確立する。具体的には平成30年度末において、担体の最適化および化合物微粒子の高分散化により、アンモニア分解反応において、反応温度 650℃以下、SV 2000 h⁻¹の条件下で、残留アンモニア濃度 1000ppm 以下の性能をもつ触媒を得る。これが達成されると、本研究グループで検討している低濃度アンモニアの除去技術と組み合わせることにより、燃料電池自動車への水素供給が低コストで可能となる。

【目標2】 アンモニア分解に対する金属の触媒活性を支配する因子を明らかにする。具体的には金属表面の幾何学的配置、d バンド中心などの電子状態などと触媒活性との相関を明らかにし、高性能触媒開発のための指針を得る。これが達成されると、アンモニア分解にとどまらず、アンモニア合成や各種水素化、脱水素反応に有効な触媒の開発に対しても、有益な指針が得られるものと期待される。

この2つの目標を達成するため、平成26年度の研究遂行に対して以下に示すマイルストーンを設定した。

(目標 1) 反応温度 650℃以下、SV 2000 h⁻¹ で、残留アンモニア濃度 5000ppm 以下

(目標 2) シリカ担体上で Ru 系金属間化合物を形成。

具体的な方法は、上記目標 1 に対するものとして、

- ・非担持 Ru 系金属間化合物触媒について、最適化合物を求める。
- ・3 元系の塩基処理により、比表面積 50 m²/g 以上の化合物を得る。
- ・3 元系の塩基処理により、反応温度 650℃以下、SV 2000 h⁻¹ で、残留アンモニア濃度 5000ppm を達成する触媒を得る。

目標 2 に対するものとして、

- ・シリカ担体上で Ru 系金属間化合物を形成する。

これに加えて、2 年目以降に対しても以下に示すマイルストーンを設定した。

2 年目 (H28. 3)

反応温度 650℃以下、SV 2000 h⁻¹ で、残留アンモニア濃度 3000ppm 以下。アルミナ担体上で Ru 系金属間化合物の単一相微粒子（粒子径 20 nm 以下）形成。

3 年目 (H29. 3)

反応温度 650℃以下、SV 2000 h⁻¹ で、残留アンモニア濃度 2000ppm 以下。アルミナ担体上で 3 種類の Ru 系金属間化合物の単一相微粒子（粒子径 20 nm 以下）形成。

4 年目 (H30. 3)

Ru 含有量 20 wt%以下、反応温度 650℃以下、SV 2000 h⁻¹ で、残留アンモニア濃度 2000ppm 以下

5 年目 (H31. 3)

Ru 含有量 20 wt%以下、反応温度 650℃以下、SV 2000 h⁻¹ で、残留アンモニア濃度 1000ppm 以下

研究の進め方は前述したように 3 つの項目に分けて行う。すなわち、①非担持（バルク）金属間化合物触媒を用いた触媒探索、②3 元系金属間化合物からの特定元素のリーチングによる高表面積金属間化合物触媒の調製、③担体上での金属間化合物微粒子の形成による高活性触媒の開発、である。①は、②および③で用いるべき金属間化合物を決定するために行う。②は③において候補化合物の微粒子形成が困難であり、高活性触媒が得られない場合、微粒子触媒に匹敵する可能性をもつ触媒として検討するものである。また、当該グループが立てたアンモニア分解システムの目標値は、1 L の反応器を用いたときの分解速度 100 mol-NH₃ h⁻¹ である。これは SV に換算すると約 2000 h⁻¹ に相当するため、これを標準的な SV とした。

3. 研究実施内容

3-1. バルク金属間化合物触媒を用いた化合物組成の検討

金属触媒は金属の有効利用、コスト削減の観点から、工業的には担体上に担持した金属微粒子の形態をもつものが広く用いられている。金属間化合物触媒についても同様な微粒

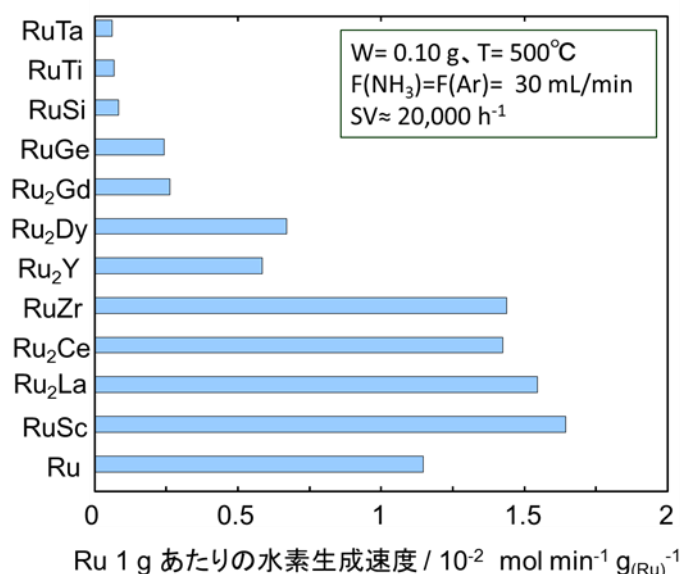


図1. Ru系金属間化合物バルク触媒のアンモニア分解活性

子の形成が望まれるが、前周期元素などの非常に酸化されやすい元素を成分にもつ金属間化合物を微粒子状の担持触媒として得るのは困難である。一方、バルクの金属間化合物は、2種の金属を非酸化雰囲気下で同時に溶かすことができれば、元素の組み合わせにかかわらずほとんどの場合形成可能である。したがって様々な組成をもつ金属間化合物の触媒活性を比較検討する段階では、短時間で数多くの化合物を調べることができるバルクの金属間化合物を用いる方が効率的である。

そこで Ru を第 1 元素とし、種々の第 2 元素と組み合わせることにより、バルクの Ru 系金属間化合物の調製を試みた。化合物の組成比で混合した 2 種の金属を、アーク溶解することでインゴットを形成し、ステンレス製乳鉢を用いてインゴットを空气中で粉砕して、粒子径 5～30 μm のバルク化合物の粉末を得た。X 線回折(XRD)を測定したところ、いずれの化合物においても金属 Ru とは異なる位置に回折ピークが現れた。ICDD データベースとの比較により、これらのピークがそれぞれ目的とした金属間化合物相に対応することが分かった。それ以外のピークがほとんど観察されなかったことから、目的とした Ru 系金属間化合物がほぼ単一相で形成されたことが明らかとなった。

これらのバルク化合物粉末を触媒に用いて、反応温度 500°Cにおいてアンモニアの分解反応を行ったときの、流通時間 1 時間における水素生成速度を図 1 に示す。金属 Ru と比較して、RuSc、Ru₂La、Ru₂Ce および RuZr が高い水素生成速度を示した。この中から、金属間化合物形成の可能性が高いと推定される Ru₂La を取り上げ、さらなる高活性化を試みた。まず Ru と La に加えて Al を第 3 元素としてもつ 3 元系金属間化合物を調製し、これを塩基処理することにより Al を溶出して多孔質の Ru-La 金属間化合物を得ることを目指した。その結果を次節に記す。

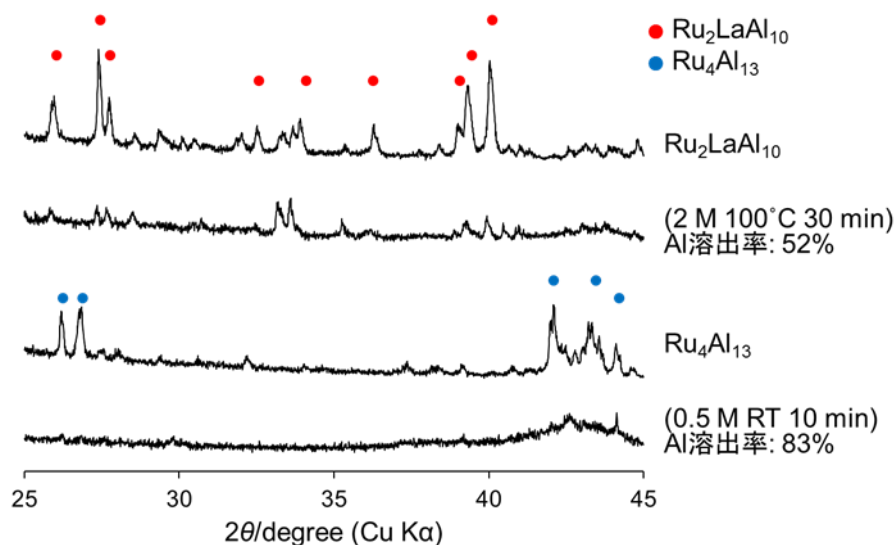


図2. アルカリ処理前後のXRDパターン

3-2. バルク金属間化合物の多孔質化による高活性触媒の開発

3-1において、Ru系金属間化合物の中でRu₂LaおよびRuScなどがアンモニア分解に高い活性を示したが、これらバルク化合物の比表面積は極端に小さく、粉碎しても1 m²/g以下である。そこで触媒活性向上のため、ラネーニッケル触媒調製に用いられている手法であるアルカリ処理による多孔質化を試みた。すなわち、高活性を示した化合物にさらに第3元素を加えた3元系金属間化合物を調製し、アルカリ処理により第3元素を溶出することにより多孔質化した金属間化合物が得られると考えた。第3元素としては、塩基に容易に溶解すること、第1および第2元素との組み合わせによる3元系金属間化合物の存在が確認できること、という2つの観点からアルミニウムを選択した。またICDDデータベースに、Ru、LaおよびAlから成る金属間化合物として、Ru₂LaAl₁₀が登録されている。

はじめにアーク溶解により3元系金属間化合物Ru₂LaAl₁₀の調製を試みた。図2に得られた化合物のXRDパターンを示す。目的としたRu₂LaAl₁₀のピークのみが現れたことから、ほぼ単一相の3元系金属間化合物が得られたことが分かる。これを2 M NaOH水溶液中に100°Cで30分間浸漬・攪拌したところ、各ピークの強度が低下した。Alが結晶骨格から溶出したためであると考えられる。図2には、比較のため調製した2元系金属間化合物であるRu₄Al₁₃の回折パターンも示す。単一相のRu₄Al₁₃の形成が観察された。これについてもアルカリ処理によりRu₄Al₁₃の回折ピーク強度が大きく低下した。

アルカリ処理の条件、すなわちNaOHの濃度、処理温度および処理時間を変えて、3元系および2元系金属間化合物の多孔質化を試みた。図3は、調製したそれぞれの試料におけるAl溶出率と比表面積の関係を示したものである。Al溶出率は、アルカリ処理後の溶液中のAl濃度を測定することにより算出した。また、同溶液中からRuおよびLaが検出されなかったことから、RuおよびLaはアルカリ処理により溶出しないことを確認した。アルカリ処理前のRu₂LaAl₁₀およびRu₄Al₁₃の粉末は、いずれも1 m²/g以下であったが、

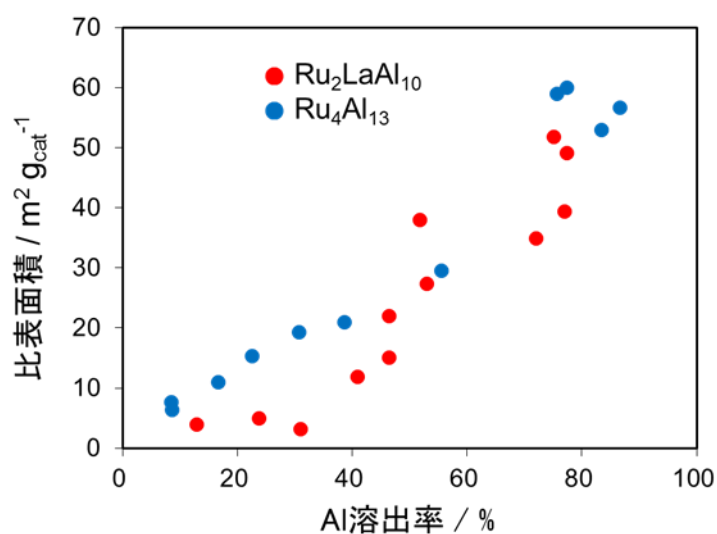


図3. Al溶出率と比表面積の関係

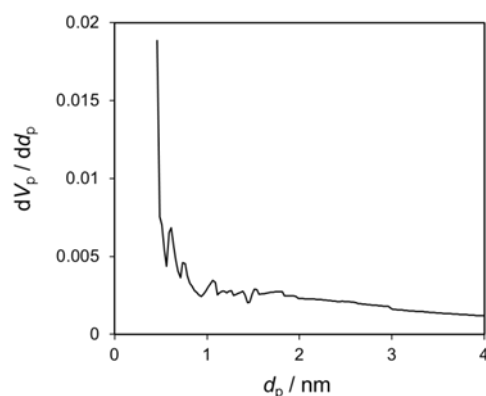


図4. アルカリ処理したRu₂LaAl₁₀の細孔径分布

Al 溶出率の増加に伴い比表面積が増加した。3 元系と 2 元系を比べると Al 溶出率が 50% 以下では 2 元系がやや大きい比表面積を示したが、高い溶出率では同等な比表面積となった。いずれの場合も溶出率 80% 前後で比表面積が 50~60 m²/g となり、アルカリ処理により比表面積を 100 倍程度増加することに成功した。図 4 にアルカリ処理した 3 元系金属間化合物の細孔径分布を示す。アルカリ処理前には細孔は存在しないので、3 nm 以下の領域に新たに細孔が形成されていることが分かる。以上の結果から、Ru₂LaAl₁₀ および Ru₄Al₁₃ をアルカリ処理することにより、多孔質化した Ru-La バイメタリック触媒および Ru 触媒がそれぞれ得られることが明らかとなった。

得られた多孔質化触媒における表面 Ru 原子数を知るため、室温での CO の吸着量をパ

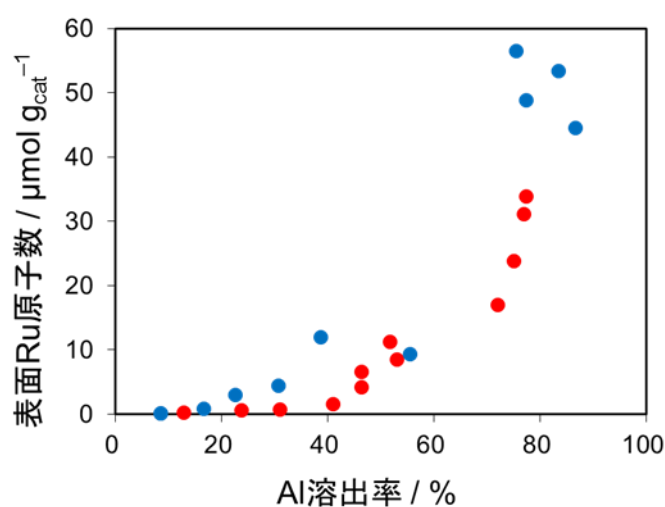


図5. Al溶出率と表面Ru原子数の関係

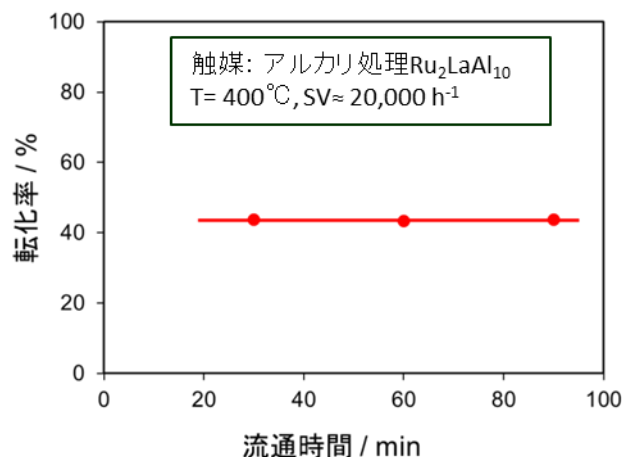


図6. アンモニア転化率の経時変化

ルス吸着装置を用いて測定した。図5に結果を示す。Al 溶出率が 50%を超えたあたりから、表面 Ru 原子数は急激に上昇した。Al 溶出率 80%付近を見ると、3 元系より 2 元系の方が表面 Ru 原子数がやや多いことが分かる。3 元系では共存する La が表面に露出している部分も存在するためと考えられる。

このように調製したアルカリ処理金属間化合物を触媒として、常圧流通系反応装置を用いてアンモニアの分解反応を行った。図6に、2M NaOH、100℃、30 min の条件でアルカリ処理した $\text{Ru}_2\text{LaAl}_{10}$ を触媒として、反応温度 400℃、SV 20000 h^{-1} で反応を行ったときの、アンモニア転化率と流通時間の関係を示す。測定した時間内では転化率がほぼ一定であることが分かる。アルカリ処理条件の異なる 3 元系および 2 元系金属間化合物触媒を用いて反応を行い、流通時間 1 時間において転化率を求めた結果を、図7に示す。Al の溶出に伴い転化率は上昇したが、溶出率が 60%を超えたあたりから、転化率は頭打ちとなっ

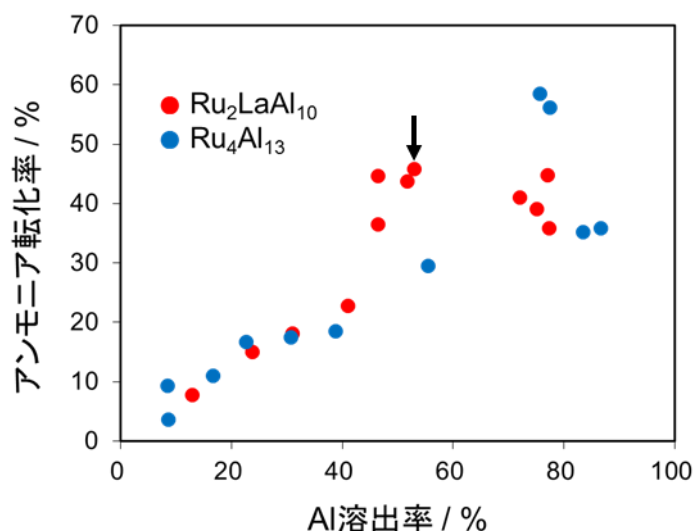


図7. Al溶出率とアンモニア転化率の関係

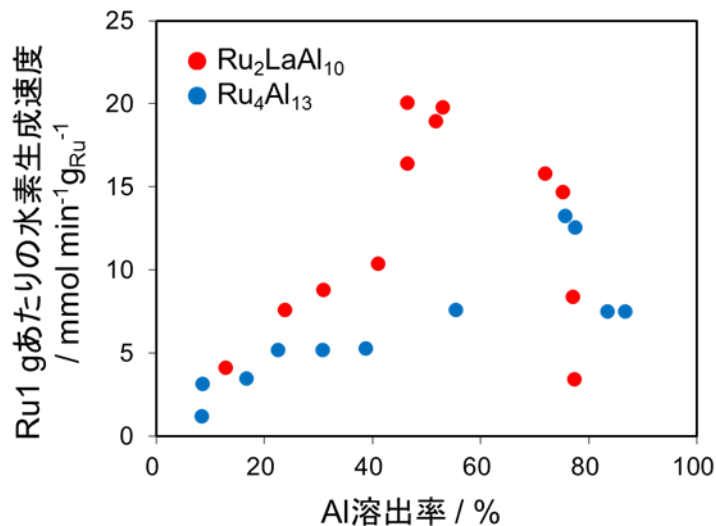


図8. Al溶出率とRu1 gあたりの水素生成速度の関係

た。触媒中に含まれる Ru あたりの活性の指標として、Ru 1 g あたりの水素生成速度を求めた。Al 溶出率との関係は、図 8 のようになった。Ru あたりの触媒活性が溶出率 50～60% 付近で最大となった。すなわち Al を除去しすぎると触媒活性が低下することが分かった。

さらに、表面に露出した Ru 原子あたりの活性すなわち TOF を求めたところ、図 9 のような結果が得られた。3 元系および 2 元系いずれの場合も、表面 Ru 原子数の増加とともに、はじめ TOF が低下し、その後ほぼ一定となった。このことは、アルカリ処理により多孔質化すると、表面 Ru 原子の数は増加するが質（触媒活性）は低下することを示している。質の低下の原因を以下のように考えた。何種類かある活性点の中で最も高活性をもつものが複数の Ru（と La）原子からなる大きなアンサンブルであり、多孔質化によりそのようなアンサンブルが減少したため TOF が低下した。ここで、3 元系と 2 元系を比較してみると、3 元系の方が全体的に TOF が高いことが分かる。この結果は、La が Ru の触

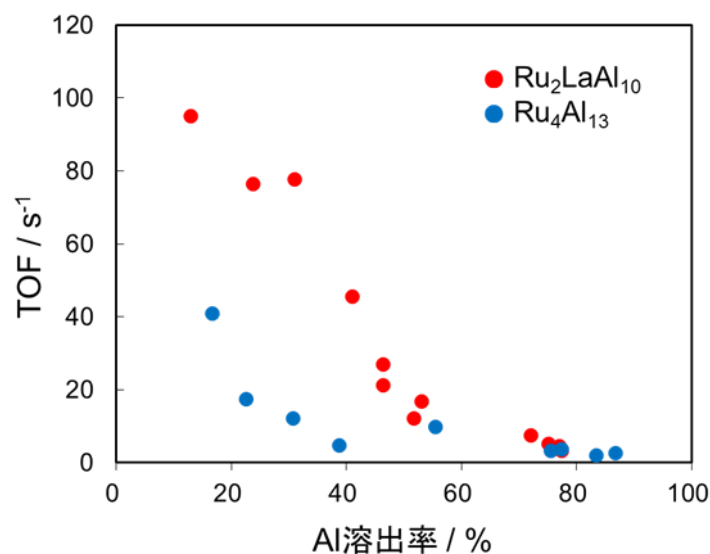


図9. Al溶出率と表面Ru原子あたりの活性の関係

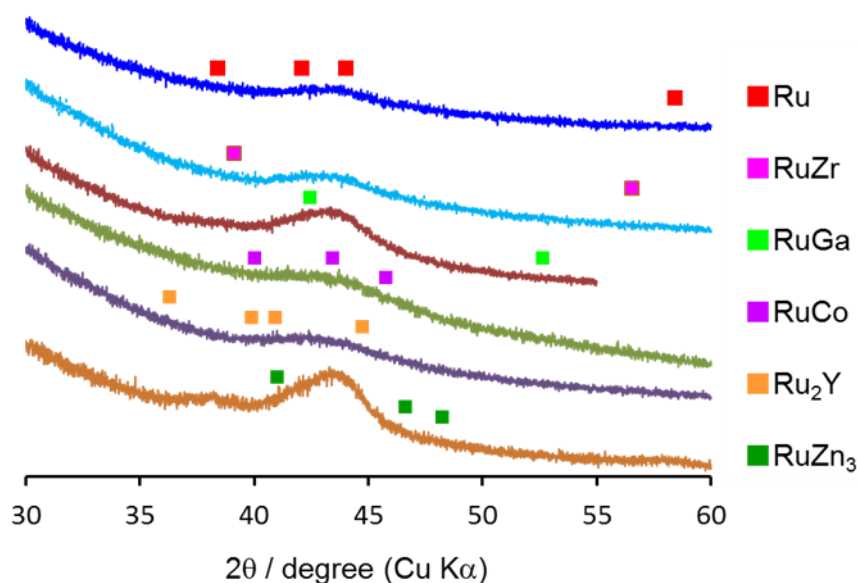


図10. シリカ担持Ru系バイメタリック触媒のXRDパターン

媒作用を高めていることを示しており、La の電子的な効果と考えられる。

ここまでの実験では触媒間の性能の違いを顕著にするため、比較的厳しい反応条件（400℃、SV 20000 h⁻¹）で分解反応を行ってきた。ここで、本プロジェクトのマイルストーンに合わせて、反応温度を 650℃に上げ、SV を 2000 h⁻¹に下げて反応を行った。図 7 において矢印で示した触媒を用いた結果、転化率は 99.8%となった。この値は残留アンモニアに換算すると 1000ppm であり、26 年度のマイルストーン（同条件で 5000ppm 以下）を満足する。

3-3. 担持 Ru 触媒の検討

3-2 において、Ru₂LaAl₁₀ および Ru₄Al₁₃ をアルカリ処理して多孔質化した触媒を比較すると、前者の方が高い TOF を与えることを述べた。これは Ru 単独より Ru-La 共存

表1. Ru系バイメタリック触媒上でのアンモニア分解

触媒	アンモニア転化率 (%)	
	500℃	650℃
Ru/SiO ₂	83.9	92.8
RuZr/SiO ₂	83.2	97.7
RuGa/SiO ₂	19.0	48.4
RuCo/SiO ₂	51.0	95.9
Ru ₂ Y/SiO ₂	82.8	95.2
RuZn ₃ /SiO ₂	19.2	51.4

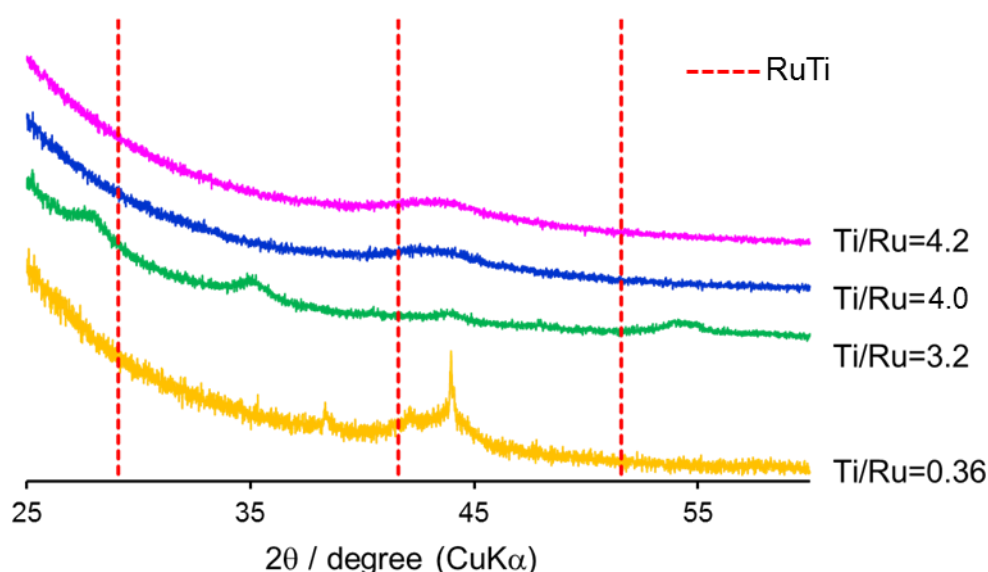


図11. Ru-Ti/SiO₂のXRDパターン

系の方が触媒活性が高いことを示唆する。そこで、このような第2元素による促進効果を持ち、さらに高活性な触媒を得るため、担体上に金属間化合物を微粒子状で担持した触媒の調製を試みた。Ru/SiO₂ に対して各種の第2元素を添加し、水素気流中で加熱して得た触媒について、金属間化合物粒子の形成をXRDで調べた。図10に結果を示す。Ru/SiO₂ 中のRuはかなり高分散しており、ブロードな金属Ruのピークのみが観察された。これに第2元素を加えたものは、金属間化合物粒子による顕著な回折ピークを与えなかった。これらを触媒としてアンモニア分解反応を行った結果を、表1に示す。第2元素の添加によって転化率が大幅に増加したものは無く、本法での第2元素の添加は活性を大きく向上させる効果がないことが分かった。この原因として金属間化合物相が形成されていないことが考えられる。そこで以前、シリカ上で金属間化合物RuTi相の形成に成功したCVD法を用いる調製を行った。まずRu/SiO₂を含浸法により調製した。これにチタノセンジクロライドと水素の混合ガスを流通させ、CVDを行った。CVD時間を変えてTi担持量(Ti/Ru)が異なるRu-Ti/SiO₂を調製した。XRDパターン(図11)より、いずれの触媒も金属間化合物相(RuTi)による回折を示さず、金属Ruのピークのみを与えた。これらの触媒を用いたときの反応結果を図12に示す。Ru/SiO₂ (650℃で92.8%)より高い転化率を与えたものもあるが、その差は小さく、本調製法の有効性は顕著ではないことが分かった。

そこで次に、金属間化合物形成ではなく、担体として第2元素を加えて、Ruに対する電子的および構造的効果による活性向上を試みた。第2元素としてはLaを選んだ。これは図9に示したように、Laが共存することによりTOFの促進効果が認められたためである。触媒は以下のように調製した。まずLaCl₃·7H₂Oを所定の担持量(La₂O₃として10~60 wt%)になるように含浸法でアルミナ上に担持した。これにRuの担持量が3 wt%になるようにRuCl₃·nH₂Oを含浸担持した後、水素気流中500℃で還元した。

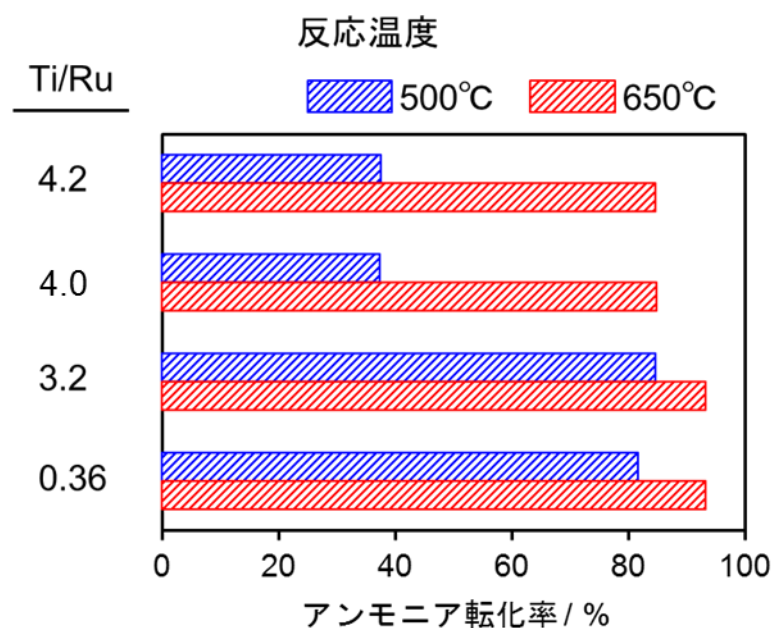


図12. Ru-Ti/SiO₂の触媒活性に対するTi/Ru比の影響

まず、Ru 担持前の La₂O₃/Al₂O₃ について、La₂O₃ 担持量に対する比表面積の変化を図 13 に示す。La₂O₃ 担持量が増加するとともに比表面積はほぼ一定の割合で低下した。図 14 に調製した触媒の XRD パターンを示す。アルミナに La を担持すると、La₂O₃ による回折ピークが現れた。このピークの半値幅より La₂O₃ の結晶子径を求めた。担持量に対する La₂O₃ 結晶子径の変化を図 15 に示す。La₂O₃ 担持量が増加しても、La₂O₃ の結晶子径は約 15 nm でほぼ一定の値を示した。このことは、La₂O₃ 担持量を増加させると、約 15 nm の結晶子径

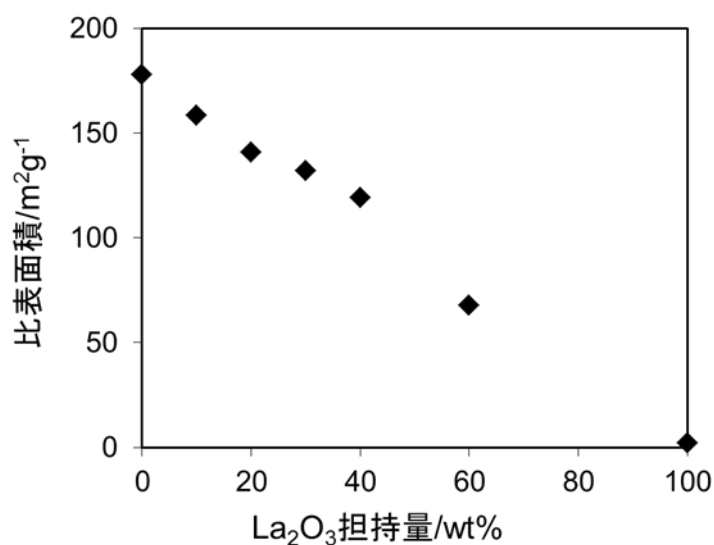


図13. La₂O₃担持量と比表面積の関係

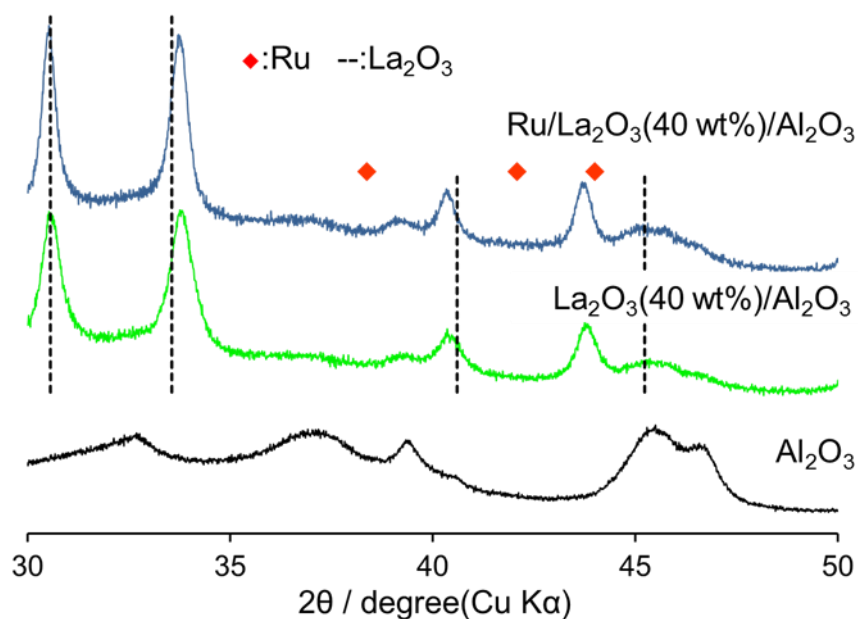


図14. La_2O_3 添加Ru/ Al_2O_3 触媒のXRDパターン

をもつ La_2O_3 粒子の数が増加することを示す。

$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ に Ru を担持すると、図 14 に示したように La_2O_3 のピークはややシャープになったが、Ru による明確な回折ピークは現れなかった。Ru/ $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の Ru も数 nm 以下の微粒子状で高分散していると考えられる。そこで、Ru の粒子径に関する知見を得るため、CO 吸着量から Ru 分散度を求めた (図 16)。Ru/ Al_2O_3 における Ru 分散度は約 12% であった。これに対して La を添加した触媒では Ru 分散度は 15~18% に向上した。Ru がアルミナ上ではなく La_2O_3 上に担持されるため、より高分散になったものと推定した。Ru/ $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ を触媒として、反応温度 400℃および 500℃でアンモニアの分解を行った。 La_2O_3 担持量に対する転化率の変化を、図 17 に示す。反応温度によらず、アルミナへの La_2O_3 担持により、転化率は少しずつ増加し、 La_2O_3 担持量 40 wt% で最大値を示した。 La_2O_3 の担

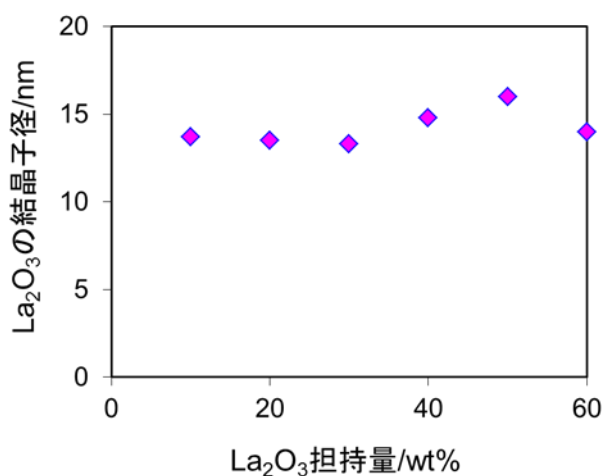


図15. La_2O_3 担持量と結晶子径の関係

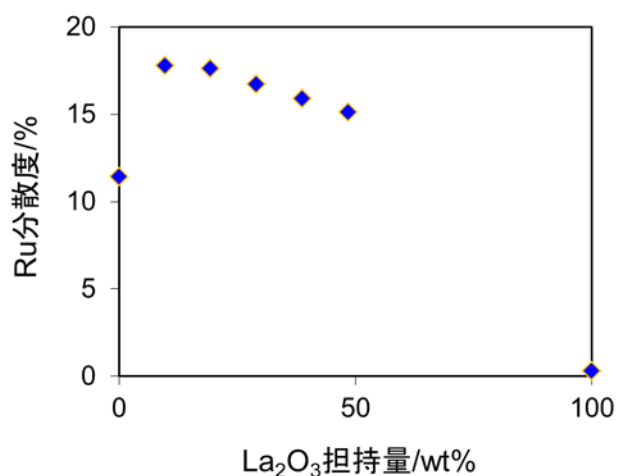


図16. La_2O_3 担持量とRu分散度の関係

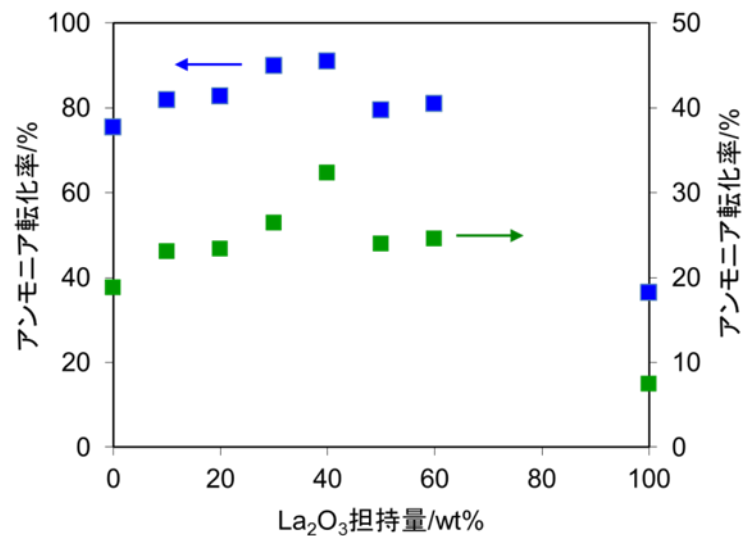


図17. La₂O₃担持量と触媒活性の関係(1)
SV=20,000 h⁻¹

持により Ru/Al₂O₃ の触媒活性を向上できることが明らかとなった。マイルストーンへの適合性を知るため、反応温度 650℃、SV 2000 h⁻¹ の条件下で、Ru/La₂O₃/Al₂O₃ を触媒として転化率を求めた。図 18 に示すように、この条件下においても La₂O₃ 担持量 40 wt%で転化率は最大となり、約 99.8% を示した。この値は残留アンモニアに換算すると 1000ppm であり、26 年度のマイルストーン（同条件で 5000ppm 以下）を満足する。

本グループにおいては、アンモニア分解触媒の開発を本機関だけでなく産業技術総合研究所も行っており、そこで見出された Ru/MgO 触媒が上記の触媒をはるかにしのぐ高活性を示した。そこで触媒開発を加速するため、本機関においても産総研触媒について解析することとなった。まずはじめに産総研の方法を踏襲して Ru/MgO 触媒を調製し、アンモニア分解反応を行った。SV=2000 h⁻¹、500℃において転化率 99%以上という値が得られたこ

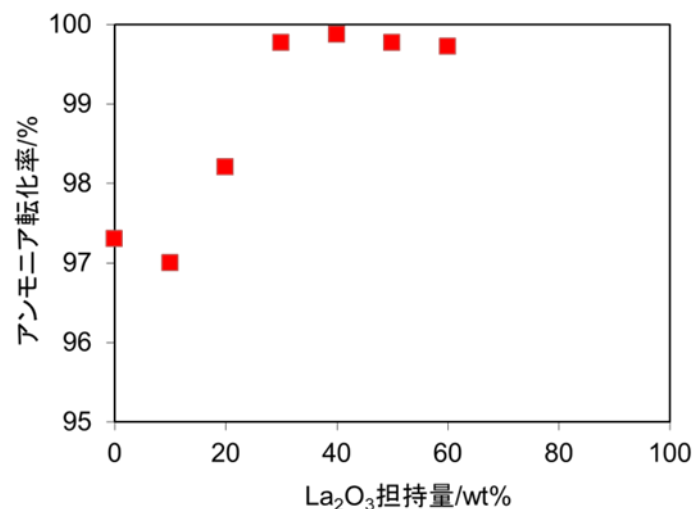


図18. La₂O₃担持量と触媒活性の関係(2)
SV=2,000 h⁻¹ 反応温度：650℃

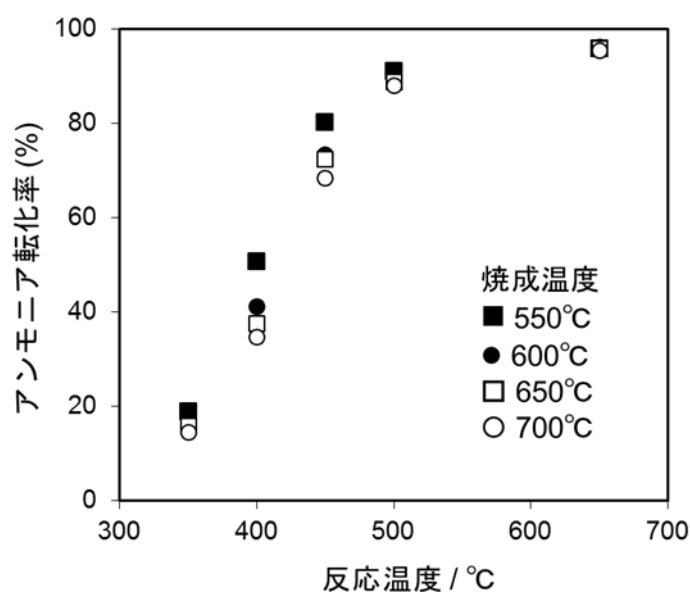


図19. Ru/MgO触媒の焼成温度の影響

とから、産総研触媒をほぼ再現できていると判断した。この Ru/MgO の耐熱性を知るため、焼成温度の影響を検討した。図 19 に示すように、焼成温度を 550℃から 700℃まで変えたところ、焼成温度の上昇とともにアンモニア転化率がやや低下したが、大幅な劣化は見られなかった。一方、調製過程において沈殿剤として用いられている炭酸カリウムが触媒活性の向上に寄与しているのではないかと推察し、沈殿剤を加えて熟成した後、ろ過・洗浄

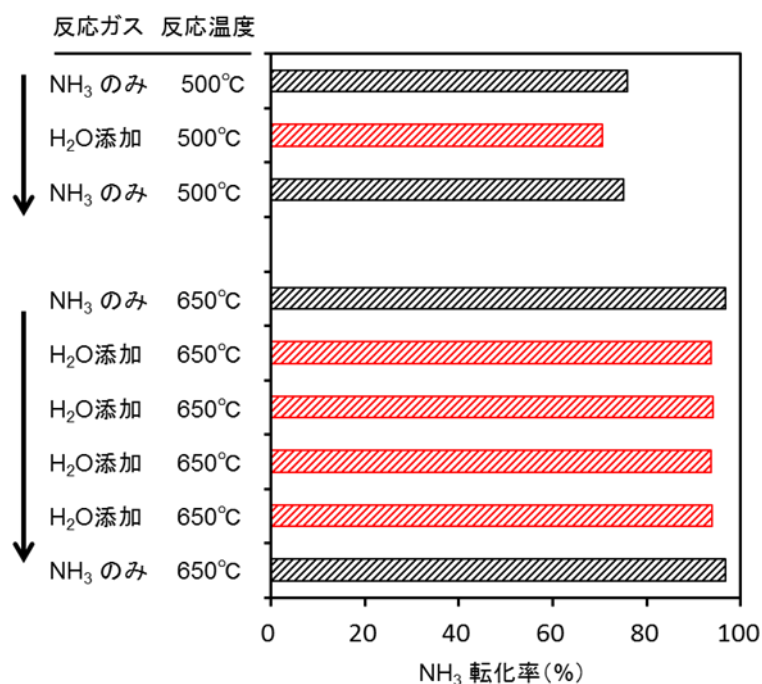


図21. H₂O共存の影響(H₂O濃度 0.6%)

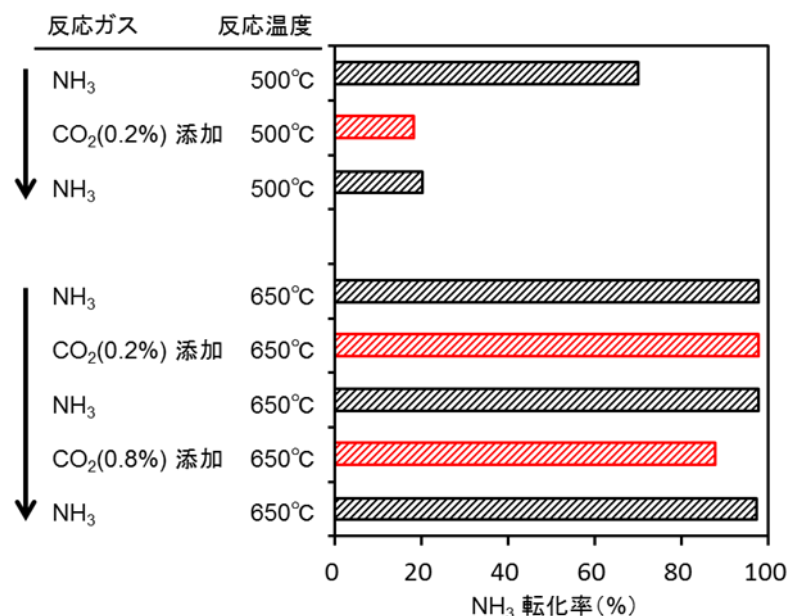


図20. CO₂共存の影響
触媒: Ru/MgO

を行わずに焼成して触媒を調製した。これを用いて反応を行ったところ、転化率の若干の向上が観測された。

次に、Ru/MgO を用いたアンモニア分解における CO₂ 共存の影響を調べた。図 20 に結果を示す。反応温度 500°C のとき、0.2% の CO₂ を供給すると転化率は 70% から 20% へと低下した。その後 CO₂ の供給を止めても転化率は回復しなかった。触媒が不可逆的に変質していると考えられる。この触媒を 500°C で水素還元した後再び反応を行ったところ転化率が 70% となり、変質した触媒表面が 500°C での水素処理により元に戻ることが明らかとなった。一方、反応温度 650°C においては、0.2% の CO₂ を供給しても転化率はほとんど変化しなかった。CO₂ 濃度を 0.8% に上げると転化率はやや低下したが、CO₂ の供給を止めると転化率はほぼ回復した。以上結果から、CO₂ の共存は転化率の低下を引き起こすので好ましくないこと、CO₂ により変質した触媒の活性を取り戻すには、500°C ならば水素処理が必要であるが、650°C ではその必要が無いことが明らかとなった。

さらに、H₂O 共存の影響を調べた。図 21 に示すように、反応温度 500°C において 0.6% の H₂O を供給すると、転化率は 76% から 71% へとわずかに低下したが、その状態で活性は安定していた。その後 H₂O の供給を止めると、CO₂ の場合とは異なり、転化率は初期の値に回復した。650°C においても H₂O の供給により、転化率は 97% から 95% へとわずかに低下したが、H₂O の供給を止めると転化率は速やかに初期の値へと回復した。以上の結果より、Ru/MgO のアンモニア分解活性に対し H₂O と比べて CO₂ の方が悪影響を及ぼすことが明らかとなった。

3-4. まとめ

アンモニア分解に有効な触媒を得ることを目的として、Ru を活性成分とする触媒系について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

Ru を第1金属としたバルクの金属間化合物について比較検討した結果、ランタン、スカンジウムなどとの化合物が、金属 Ru より高い触媒活性をもつことが判明した。

金属間化合物 Ru_2La に着目し、触媒活性向上のため3元系化とアルカリ処理による高比表面積化を行った。 $\text{Ru}_2\text{LaAl}_{10}$ を出発物質とし、NaOH 水溶液中でアルミニウムを溶出することで比表面積を百倍以上向上させることに成功した。高比表面積化した触媒を用いてアンモニアの分解を行ったところ、平成26年度末のマイルストーンに掲げたアンモニア残存濃度（5000ppm 以下）より低い濃度を達成した。

さらなる活性の向上をめざして、シリカ担体表面で金属間化合物 Ru_2La 、 RuTi などの微粒子の形成を試みた。しかし、XRD で観察できる金属間化合物粒子は得られず、 Ru/SiO_2 を大きく上回る触媒活性は得られなかった。

ランタンを酸化物の形で Ru と接触させて Ru の触媒活性向上をめざした。アルミナにまず La_2O_3 を担持してから Ru を担持した触媒は、 $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ より高い活性を示し、 La_2O_3 担持量 40 wt% の $\text{Ru/La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒は、平成26年度末のマイルストーンに掲げたアンモニア残存濃度（5000ppm 以下）より低い濃度を与えた。

産総研が開発した Ru/MgO について、共存ガスの影響を調べた。 H_2O は転化率を多少下げるがその影響は可逆的であった。一方、 CO_2 は低温（500℃）において転化率を不可逆的にかつ大幅に低下させた。

3-5. 今後の課題

バルクの金属間化合物の形成により、Ru の触媒活性を上げることができたが、実用触媒として使用するには Ru の分散度を大幅に向上させる必要がある。また、Ru の触媒活性を伸ばすには第2金属の影響を最大限活かせる金属間化合物の形成が望まれる。そのためには、 Ru_2La や RuSc などを微粒子として担体上に形成することがキーポイントである。ランタンやスカンジウムなどの前周期元素は非常に酸化されやすく、担体上でこれらの元素を含む金属間化合物微粒子を形成することは非常に困難であるため、新規な調製法の開発が望まれる。

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

<査読付き> 0 件

<査読なし（総説等含む）> 0 件

(2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 国内 0 件、海外 0 件

<口頭発表> 国内 0 件、海外 0 件

<ポスター発表> 国内 1 件、海外 0 件

平成 26 年度東京工業大学理学部化学科卒業研究発表、大岡山、平成 27 年 3 月 2 日

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内 0 件、海外 0 件

(3) プレス発表

なし

(4) マスメディア等取材による公表

なし

5. 特許出願実績

なし

6. 参考文献

- 1) T. Komatsu and A. Onda, *Catal. Surv. Asia*, 12 (2008) 6-15.
- 2) T. Komatsu and S. Furukawa, *Mater. Trans.*, 56 (2015) 460-467.
- 3) T. Komatsu, D. Satoh and A. Onda, *Chem. Commun.*, (2001) 1080-1081.