

## 安価で高性能なコバルト系アンモニア合成触媒を開発 ～グリーンアンモニアの実現・普及に貢献～

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の永岡 勝俊 教授、宮原 伸一郎 研究員、京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点の佐藤 勝俊 特定講師らの研究グループは、安価な材料から構成され、再生可能エネルギーの利用に適した温和な条件の下で極めて高いアンモニア合成活性（アンモニア生成速度）を示す、新型触媒（Co@BaO/MgO）の開発に成功しました。

アンモニアは水素の貯蔵・輸送媒体として注目されており、最近では火力発電の燃料としても期待されています。これまで、再生可能エネルギーの利用に適した温和な条件でアンモニアを合成するためには高価で希少な資源であるルテニウムを使用する必要があり、ルテニウムを含まない高活性触媒の開発が強く期待されていました。

研究グループでは、比較的安価なコバルト<sup>注1)</sup>に注目し、ナノ粒子化したコバルト（コア）を、反応のプロモーターである酸化バリウム（シェル）で覆った特徴的な活性点構造を構築することで、ルテニウム触媒を凌駕する触媒性能を実現しました。さらに、九州大学超顕微解析研究センターの松村 晶 教授、北海道大学大学院理学研究院の武次 徹也 教授らとの共同研究によって、活性点が形成されるメカニズムや反応に対する作用機構を解明しました。

本研究で開発された触媒は安価な元素を用いており、簡単に調製できて取り扱いも容易な酸化物をベースとしているため工業化に適しています。本触媒によって再生可能エネルギーを利用したカーボンフリーなアンモニア（グリーンアンモニア）の生産プロセスの実現が望まれます。また、今回の触媒設計を応用することで、さらに高活性な非貴金属系アンモニア合成触媒が創製できると期待できます。

本研究成果は、2021年10月14日付米国科学雑誌「ACS Catalysis」オンライン版に掲載されました。

## 【ポイント】

- ・再生可能エネルギーで実現が可能な温和な条件の下、高い活性を示す非貴金属触媒（工業化に適した調製方法で容易にハンドリングが可能）を開発した。
- ・安価でありながら、重量あたりでは従来型の貴金属触媒を凌駕するアンモニア生成速度を達成した。
- ・高いアンモニア生成活性の原因である特殊な表面構造の形成メカニズムとその作用機構を解明した。

## 【研究背景と内容】

アンモニアは肥料の原料のほか、様々な産業で利用される重要な化学物質です。さらに近年ではエネルギーキャリア<sup>注2)</sup>としても注目されているほか、アンモニアは燃焼してもCO<sub>2</sub>を排出しないため、日本では火力発電に利用する燃料アンモニア<sup>注3)</sup>としても期待されています。このため、再生可能エネルギーを利用したカーボンフリーなアンモニアの合成を目指した新規触媒の開発が世界的に盛んとなっています。

再生可能エネルギーの利用を想定したプロセスでは、再生可能エネルギーの供給状況に合わせてアンモニアを製造する必要があるほか、水の電解によって生産される低圧の水素を利用するため、温和な条件（325–400°C、10–100 気圧）でアンモニアを効率的に生産できる高性能な触媒の開発が求められてきました。この様な条件では、従来工業的なプロセスで使用されてきた鉄系の触媒は適しておらず、貴金属の一種であるルテニウム<sup>注4)</sup>系の触媒を使用することが必須であると考えられてきました。同研究グループでもルテニウム系の触媒の研究を進めており、これまでに酸化物担持型のルテニウム触媒としては、世界最高レベルの性能の触媒を複数開発、報告しています。一方、ルテニウムは希少で高価な資源であるため工業化には適しておらず、ルテニウムを含まない安価な元素で構成された、高性能な触媒の開発が望まれていました。また、簡単に調製でき、取り扱いが容易であることも工業化を目指す上での重要な課題でした。

今回、研究グループはコバルトに注目しました。コバルトは安価で資源量も豊富ですが、ルテニウムに比べるとアンモニア合成活性は非常に低いと考えられてきました。そこで、これまでのルテニウム系触媒の開発で見出した触媒設計指針を活用し、プロモーターとしてバリウムを添加した酸化マグネシウム担体にコバルトを担持し、これを高温で水素還元することによって、極めて高活性なコバルト系アンモニア合成触媒（Co@BaO/MgO、図1）を開発することに成功しました。開発した触媒は、重量あたり換算で従来型コバルト触媒（Co/MgO）と比較して、約90倍という極めて高い生成速度でアンモニアを生成することができます。さらに、ルテニウム系触媒のベンチマークとして知られているCs<sup>+</sup>/Ru/MgOや、工業化が検討されたRu/CeO<sub>2</sub>を凌駕する性能を示すことが明らかになりました（図2）。

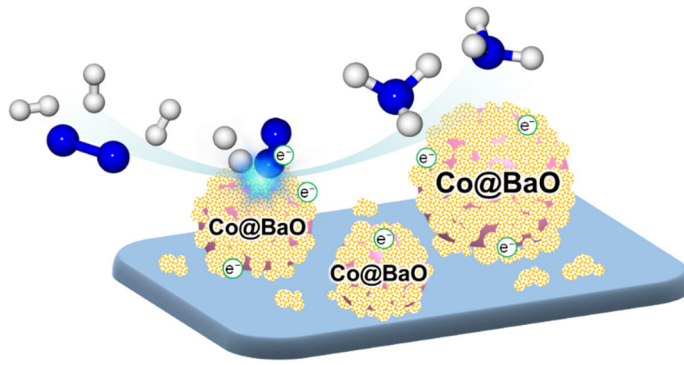


図1 開発した Co@BaO/MgO 触媒の模式図：酸化マグネシウム(MgO)の表面に担持された微細な Co ナノ粒子の表面を酸化バリウム(BaO)の破片が被覆しており、コア-シェル型の活性点が形成されている。

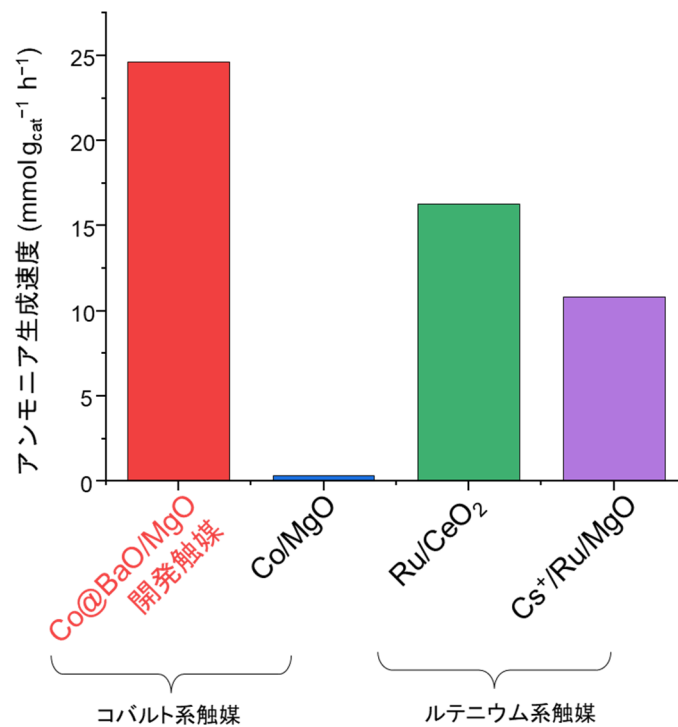


図2 開発した Co@BaO/MgO 触媒と従来型のコバルト系触媒、ルテニウム系触媒のアンモニア生成速度の比較：開発した Co@BaO/MgO 触媒は反応温度：350°C、空間速度：72 L g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>、反応圧力：10 気圧という、再生可能エネルギーの利用を想定した温和な条件でも非常に高いアンモニアの生成速度を示した。これは、これは工業化が想定・検討されてきた従来型ルテニウム系触媒 (Ru/CeO<sub>2</sub>、Cs<sup>+</sup>/Ru/MgO) を凌駕する性能である。

研究グループでは、球面収差補正走査透過電子顕微鏡<sup>注5)</sup> (Cs-STEM) を用いた高分解能観察とエネルギー分散型 X 線分光器<sup>注6)</sup> (EDS) によって触媒を詳細に分析し、さらにこの分析結果をもとに、密度汎関数理論<sup>注7)</sup> による理論的な解析を行いました。その結果、活性点が形成されるメカニズムやアンモニア合成反応に対する作用機構について、以下の知見を得ることができました。

- ① 活性点であるコバルトのナノ粒子が、酸化バリウムの微細な酸化物の破片で覆われたコア-シェル型の構造であること。
- ② 高温での水素還元処理によって、大気中では炭酸塩として存在するバリウム種が分解されること。この過程で Co と Ba が相互に移動して、コア-シェル型構造が形成されること。
- ③ 強塩基性元素の酸化物である酸化バリウムからコバルトの表面に電子が注入されることで、アンモニア合成の律速段階である吸着窒素の解離が促進されること。特に開発した触媒では、Co 表面の大部分が BaO によって覆われることで、大部分の Co が高活性なアンモニア合成サイトとして機能していること。

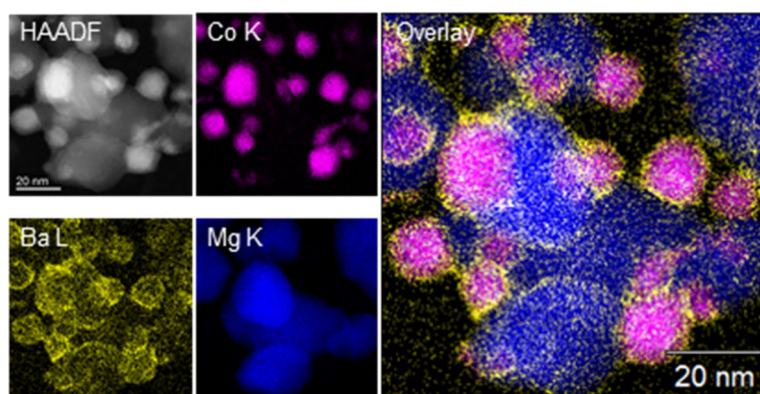


図 3 Cs-STEM によって観察した Co@BaO/MgO 触媒の表面状態と、EDS による元素マッピング：STEM 像から MgO 担体に Co のナノ粒子が担持されている。また、EDS による分析から、Co のナノ粒子表面を BaO がシェル状に覆っている様子が観測される。

### 【成果の意義】

開発した触媒に含まれているのはいずれも安価に入手でき、工業的にも広く利用されている元素です。特に、酸化物という極めてありふれた物質をベースに設計されたコバルト触媒によって、ルテニウム系触媒を超えるアンモニア合成性能を達成したことは学術的にも極めて重要な成果です。

また、開発した触媒は簡便な手法で調製でき、大気中で安定なため取り扱いも容易です。開発した触媒によって、再生可能エネルギーを利用したアンモニア生産プロセスが実現できれば、世界規模でのエネルギー問題、食糧問題の解決に貢献することが出来ます。また、今回の触媒設計を発展することで、さらに高活性な非貴金属系アンモニア合成触媒の創製につながることを期待できます。

## 【用語説明】

### 注 1) コバルト :

遷移金属の一種であり、リチウムイオン電池の電極、合金、磁石など、工業的に広く利用されている。触媒としては石油精製用の脱硫触媒がよく知られている。これまでもアンモニア合成触媒として研究例はあるが、コバルトは窒素の表面への吸着エネルギーがルテニウムに比べて小さく（吸着力が弱く）、アンモニア合成の律速段階である窒素分子の解離を十分に進めることが出来ないため、高活性なコバルト系アンモニア合成触媒の実現は難しいと考えられてきた。

### 注 2) エネルギーキャリア :

エネルギーの輸送・貯蔵のための担体となる化学物質。特に、アンモニアや有機ハイドライド、ギ酸など、海外など再生可能エネルギーが豊富な地域で得た電気エネルギーを用いて生産した水素を、化学的に変換して消費地まで貯蔵・輸送するのに用いられる化学物質を指す。

### 注 3) 燃料アンモニア :

石油、石炭、天然ガス等の化石燃料は燃焼時に温室効果ガスである CO<sub>2</sub> を排出するため、その利用に課題がある。一方、アンモニアは燃焼時に水と窒素しか発生しないため、化石資源に変わる燃料としても注目されている。特に日本では石炭との混焼火力発電や、将来的にはアンモニア専焼火力発電が構想されており、2050 年頃には 3000 万 t/年のアンモニアが燃料として利用される可能性がある。

### 注 4) ルテニウム :

白金族の一種の貴金属であり、電子部品や合金、触媒などに利用されている。アンモニア合成触媒としては、東京工業大学の尾崎 萃、秋鹿 研一らが温和な条件で優れた特性を示すことを見だし、1970 年頃から先駆的な研究成果を発表している。

### 注 5) 収差補正走査透過電子顕微鏡 :

試料にプローブとなる電子線を走査させながら、透過した電子や反射した電子を結像させナノスケールの観察を行う電子顕微鏡。近年の技術開発により、対物レンズの収差を補正することでプローブ径をしばり、原子レベルでの高分解観察が可能な装置も登場している。

### 注 6) エネルギー分散型 X 線分光器 :

電子顕微鏡観察時に、試料から放出される元素に、固有なエネルギー値の X 線を検出することで、試料内の元素の分布を解析することができる装置。

### 注 7) 密度汎関数理論 :

量子力学に基づいて対象とする系の電子系のエネルギーや電子状態を、電子密度から計算する方法。

## 【論文情報】

雑誌名 : ACS Catalysis

論文タイトル : Barium Oxide Encapsulating Cobalt Nanoparticles Supported on Magnesium Oxide: Active Non-noble Metal Catalyst for Ammonia Synthesis under Mild Reaction Conditions.

著者 : Katsutoshi Sato,<sup>[a, b]</sup>\* Shin-ichiro Miyahara,<sup>[b]</sup> Kotoko Tsujimaru,<sup>[c]</sup> Yuichiro Wada,<sup>[c]</sup> Takaaki Toriyama,<sup>[d]</sup> Tomokazu Yamamoto,<sup>[d, e]</sup> Syo Matsumura,<sup>[d, e]</sup> Koji Inazu,<sup>[f]</sup> Hirono Mohri,<sup>[g]</sup> Takeshi Iwasa,<sup>[a, h, i, j]</sup> Tetsuya Taketsugu,<sup>[a, h, i]</sup> and Katsutoshi Nagaoka<sup>[a, b]</sup>\*

[a] Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University

[b] Department of Chemical Systems Engineering, Graduate school of Engineering, Nagoya University

[c] Faculty of Science and Technology, Oita University

[d] The Ultramicroscopy Research Center, Kyushu University

[e] Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University

[f] National Institute of Technology, Numazu College

[g] Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University

[h] Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University

[i] Institute for Chemical Reaction Design and Discovery (WPI-ICReDD), Hokkaido University

[j] PRESTO, Japan Science and Technology Agency

DOI:10.1021/acscatal.1c02887