



名古屋大学
NAGOYA UNIVERSITY



九州大学
KYUSHU UNIVERSITY



独立行政法人国立高等専門学校機構

沼津工業高等専門学校

National Institute of Technology(KOSEN), Numazu College

配布先: 文部科学記者会、科学記者会、名古屋教育記者会、九州大学記者クラブ、沼津高専関係報道機関

2024年12月23日

報道機関 各位

アンモニアを温和な条件で合成する高活性な新触媒を開発 ～炭素フレームにコバルトと助触媒を理想的な状態で内包・安定化～

【本研究のポイント】

- ・カーボンフリー燃料として期待されているアンモニア^{注1)}を温和な条件で合成する高活性な炭素—非貴金属複合触媒を開発。
- ・助触媒であるバリウムをコバルトと同時に炭素フレーム中に導入することで理想的な化学状態で安定化することに成功した。

【研究概要】

名古屋大学大学院工学研究科/未来社会創造機構 永岡 勝俊 教授、カニシユカ デシルヴァ 特任助教、佐藤 勝俊 特任准教授、旭 良司 教授らの研究グループは、九州大学大学院工学研究院 村上 恭和 教授、沼津工業高等専門学校物質工学科 稲津 晃司 教授らと共同で、アンモニアを温和な条件で高効率に合成することが可能な新触媒と製造方法を開発しました。

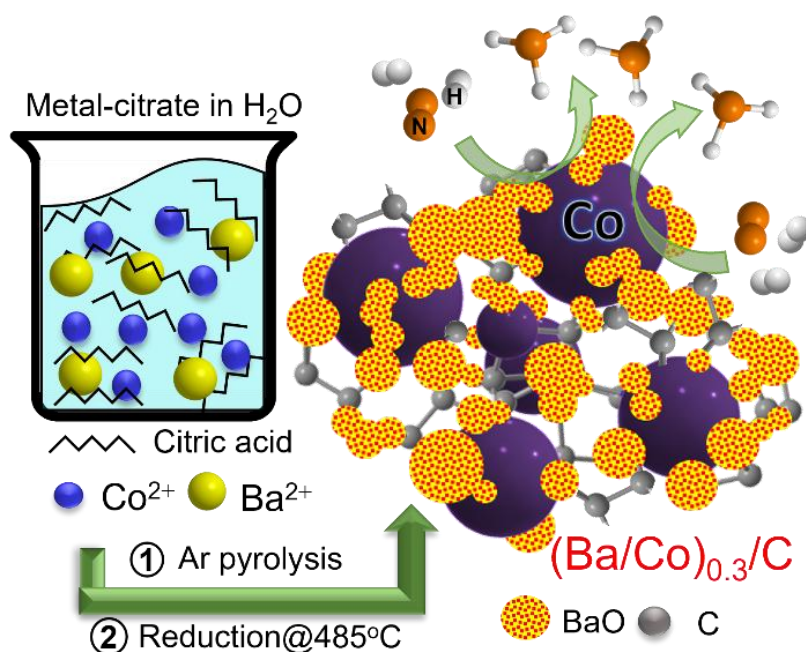
アンモニアはカーボンフリーな燃料として期待されていますが、大量かつ安価に供給するためには、工業的に主流なハーバー・ボッシュ法^{注2)}よりも温和(低温、低圧)な反応条件で合成する必要があるのが現状です。将来的なアンモニア需要、製造プラントの増加を考慮すると、安価な材料で構成され、製造やハンドリングが容易で、高活性な触媒の開発が期待されています。

研究グループは錯体重合法と熱分解を組み合わせた新しい触媒製造方法を開発し、活性金属であるコバルトと、助触媒であるバリウムを炭素フレームに同時に挿入することで、バリウムを理想的な化学状態である酸化バリウム(BaO)として触媒内に分散させることに成功しました。また、計算科学の手法によって BaO が炭素フレーム内で安定するメカニズムを明らかにしました。

開発した触媒は従来の触媒と異なり、工業的に容易な低温条件で活性化させることが可能であり、さらにこれまでに報告されている炭素、酸化物系触媒と比べて極めて高いアンモニア合成活性を示すことを見出しました。

本研究の成果は、炭素—助触媒—非貴金属材料を基盤とした触媒設計に新たな指針を与えるものであり、アンモニア合成反応以外への応用も期待されます。

本研究成果は、2024 年12月10日(日本時間)付で科学雑誌『Advanced Energy Materials』のオンライン版に掲載されました。



【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、炭素を含まないアンモニアは燃焼してもCO₂を排出しない燃料として注目されており、日本では特に火力発電での大規模な利用が期待されています。

現在、アンモニアはハーバー・ボッシュ法と呼ばれる高温・高圧のプロセスで製造されていますが、運転条件をより低い温度、圧力にすることで安価に製造することが期待されており、これを実現するためにより高活性な触媒が求められています。アンモニア合成触媒の研究は最近盛んに行われており、様々な高活性触媒が報告されています。しかし、多くは高価な元素を含んだり、調製に特殊な環境やプロセスを必要としたりするため、必ずしも実用化向きではありませんでした。そのため、安価な材料で構成され、製造やハンドリングが容易で、かつ高性能な触媒の開発が望まれていました。

永岡教授らのグループは2021年にバリウム(Ba)を添加した酸化マグネシウム(MgO)にコバルト(Co)を担持した触媒を700°Cで水素還元することで、安価な材料で構成されながら世界最高レベルの活性を示すアンモニア合成触媒 Co@BaO/MgO を開発しました(*ACS Catal.* **2021**, *11*, 13050-13061)。Baはアンモニア合成反応を促進する有望な助触媒^{注3)}ですが、その強い塩基性のために通常大気中では炭酸塩や水酸化物としてしか存在できず、十分な効果を発揮できないという問題がありました。永岡教授らは触媒を高温で水素還元することによって炭酸 Ba を水酸化 Ba を経てより強い塩基性を示す酸化 Ba に分解するとともに、分解の過程で水酸化 Ba が一度融解するという特性を利用することで、酸化 Ba を Co の周辺に高濃度に配置することに成功しました。この様な、助触媒として機能するのに理想的な状態を実現できたことが Co@BaO/MgO が高活性を示す理由の一つです。しかし、700°Cでの水素還元という処理は一般的な商用装置では実施困難であり、実用の面では、商用プラントで利用可能な温度(500°C 未満)での処理後に高い活性を示す触媒を開発することが期待されてきました。

本研究グループは今回、錯体重合法^{注4)}と熱分解を組み合わせた新しい触媒調製の方法を開発しました。ここでは、クエン酸の水溶液に Ba と Co の塩を加えることでクエン酸錯体を形成させ、水分の蒸発と錯体の重合による固体化と不活性雰囲気中での加熱処理を経て、これらを同時に炭素フレイムに分散化して導入することで課題を解決しました(図 1)。この手法は大気下で実施可能であり、スケールアップも容易な極めて実用的な手法です。この手法によって高比表面積($133 \text{ m}^2/\text{g}$)の炭素フレイムを形成し、内部に平均結晶子サイズが 4.8 nm 程度の微細な Co ナノ粒子を多量に(25wt%)取り込むことに成功しました。さらに、開発触媒は工業的に容易な低温の雰囲気中で活性化させることが可能であり、これまでに報告されている炭素系、酸化物系触媒と比較して極めて高いアンモニア合成活性を示すことを見出しました(図2)。

本研究グループでは先端的な分析手法を用いて開発した触媒の特徴の解析に取り組みました。収差補正走査透過電子顕微鏡^{注5)}(収差補正 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^{注6)}(EDS)によって触媒を詳細に分析した結果(図 3)、調製した触媒は活性化処理前の時点で、触媒構造内に Ba と Co が微細な状態で均一に分散しており、これを活性化処理することで、Co ナノ粒子の周囲を酸化 Ba が覆った構造を炭素フレイム中に形成することがわかりました。

さらに、Ba の化学状態をあいち SR の放射光を用いた X 線吸収分光法^{注7)}によって分析した結果、開発した触媒中では Ba が活性化処理の前後とも酸化 Ba の状態で存在していることが明らかになりました、すなわち、本調製方法によって分解が難しい炭酸 Ba の生成を抑制し、助触媒として理想的な酸化 Ba の状態で炭素フレイム内に分散、安定化させることができ、活性化処理の過程で Co の周囲の炭素を除去し、酸化 Ba を効率的に Co ナノ粒子の周辺に集めることができたことが、開発触媒が高活性を示した原因であることがわかりました。

なお、炭素フレイムの中で Ba が酸化物として安定して存在できる理由については密度汎関数理論^{注8)}と分子動力学法^{注9)}を用いた理論計算によって検討を行い、Ba-O-C-もしくは Ba-O-Co-の結合が炭素フレイム中で Ba を安定化させることで、炭酸塩の生成を抑制しているという結果を得ています。さらに、MgO 担体の場合と異なり、酸化 Co と炭素フレイムの化学結合が弱いために、低温での活性化処理で金属 Co に還元されることも明らかとなっています。

【成果の意義】

本研究の成果は実用的な条件で製造、活性化、反応が可能な高活性アンモニア合成触媒の実現に向けた第一歩といえます。そして、炭素—助触媒—非貴金属材料を基盤とした触媒設計に新たな指針を与えるものであり、様々な反応へ応用することも可能です。さらに、炭素-金属複合材料は触媒分野のみならず様々な分野で活用が期待されるマテリアルであることから、広範な技術分野において発展が期待されます。

【図面と説明】

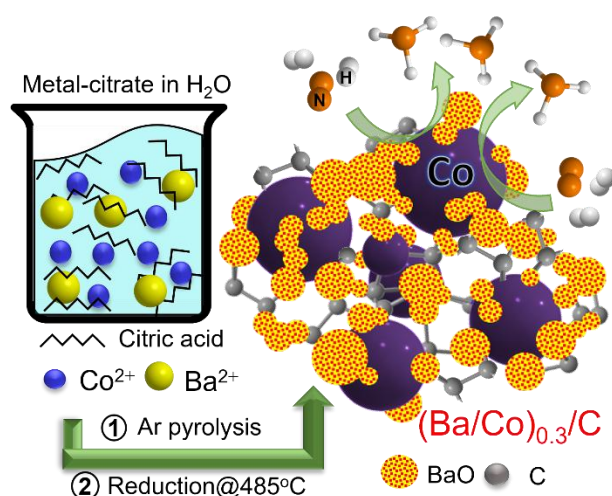


図1 開発した触媒製造方法と活性化処理後触媒のイメージ図

本研究ではまず Co と Ba のイオンが含まれたクエン酸水溶液を調製し、これを錯体化、重合させたのちにアルゴン雰囲気下で熱分解することで触媒の前駆体を得た。これを 485℃ という低い温度で還元処理することで、Co ナノ粒子の周囲を酸化 Ba の微細な粒子が覆った構造を炭素フレームの中に構築することに成功した。図 3 参照。

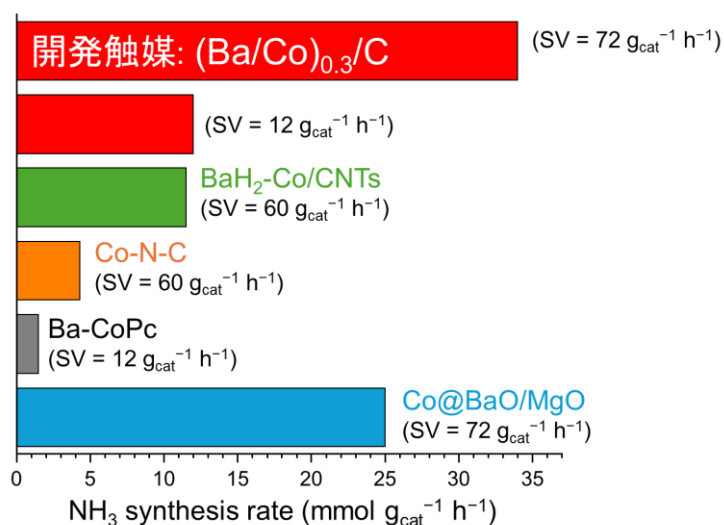


図2 開発した触媒と既報の炭素-Co 複合系触媒のアンモニア合成活性の比較

開発した (Ba/Co)_{0.3}/C 触媒は反応温度: 350℃、反応圧力: 10 気圧という、温和な条件でも既報の炭素-Co 複合系触媒を凌駕するアンモニアの生成速度を示した。これは、本研究グループが報告した Co@BaO/MgO をも上回り、世界最高クラスの性能である。

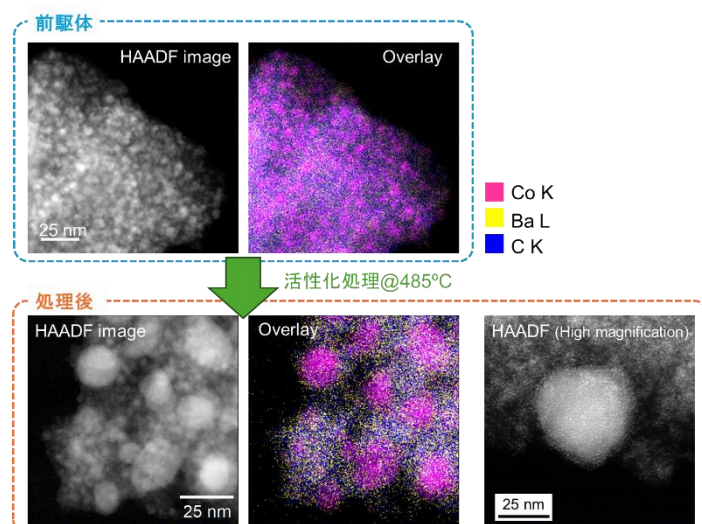


図3 収差補正 STEMによって観察した $(\text{Ba}/\text{Co})_{0.3}/\text{C}$ 触媒の活性化処理前後の状態
EDS による元素マッピングからも活性化処理前の前駆体の内部には Ba と Co が微細な状態で分散していることがわかる。これを活性化(水素気流下、 485°C)で処理することで、酸化 Ba の微細な粒子が Co ナノ粒子を覆った構造を炭素フレームの中に構築できた。

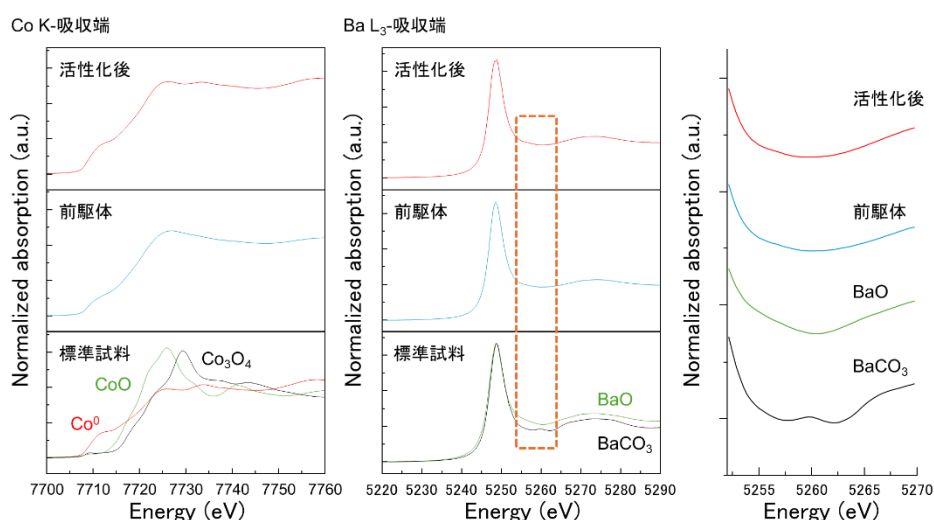


図4 X線吸収分光法によって Co と Ba の化学状態を分析した結果
前駆体中で Co は CoO 、Ba は BaO に近い化学状態を示しており、特に Ba は触媒として機能するのに理想的な状態であることがわかる。このため、開発触媒は比較的低温での活性化処理が可能となっている。

【付記】

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 グリーンイノベーション基金事業 (JPNP21012)、科学技術振興機構 創発的研究支援事業 (JPMJFR223N)、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (JPMXP1223KU0012、JPMXP1224KU0019)などの支援を受けて行われました。

【用語説明】

注1)カーボンフリー燃料として期待されているアンモニア

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 CO₂ 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 万トンのアンモニアが燃料として利用される可能性がある。

注2)ハーバー・ボッシュ法

現在の工業的アンモニア製造プロセスで主流として用いられる方法。1900年代にドイツのフリッツ・ハーバーとカール・ボッシュらが中心となって開発された。鉄を主体とした触媒を用い、水素と窒素を用いて >450°C、>200 気圧 という過酷な条件で運転される超大型プロセスである。多くのプロセスでは水素の製造に天然ガスが原料として用いられるため、CO₂ 排出の面でも課題がある。

注3)助触媒

それ自体は反応に対して活性を示さないが、触媒の主活性成分の性能や選択性を高める目的で触媒に添加される成分のこと。開発触媒において、窒素分子と水素分子が反応してアンモニアが生成するのはあくまでも Co の金属結晶表面であるが、強塩基性の酸化 Ba は電子供与効果が強いため、Co を介して電子を Co 結晶表面に吸着した窒素分子の三重結合の反結合性軌道に供与することができる。この効果によって、アンモニア合成反応の律速段階と考えられている窒素分子の解離を促進する。

注4)錯体重合法

主に複合セラミクス材料の合成に用いられ、金属イオンが均一に分散した複合高分子錯体を調製、これを空気などの酸化雰囲気中で焼成することで組成の均一な酸化物を得る手法である。本研究ではこの手法を応用し、Co と Ba の錯体分子が均一に分散した水溶液を準備し、これを不活性ガス雰囲気下で加熱することで錯体を分解、炭素フレームを形成し、構造内に Co と Ba を安定化させることに成功した。

注5)収差補正走査透過電子顕微鏡

収差と呼ばれる像ボケ(像の不明瞭さ)の要因を取り除くための機構を備えた、高分解能の電子顕微鏡。細く絞った電子ビームを試料面上で走査しながら、透過した電子ビームの強度を測ることで、原子配列の様子を明らかにすることができる。

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 X 線のエネルギー(元素固有の値を示す特性 X 線のエネルギー)を測ることで、試料内の元素の分布を解析することができる装置。

注7)X線吸収分光法

分析対象の試料にエネルギーを連続的に変化させながら X線を照射し、吸収されるエネルギーやその吸収量を測定することで、目的の元素の化学状態や配位状態を分析する手法。

注8)密度汎関数理論

量子力学に基づいて対象物質の電子状態や物性を、電子密度から非経験的に計算する方法。

注9)分子動力学法

原子の位置やエネルギーの時間変化を計算することで、系の動的変化や熱力学的性質をシミュレーションする方法。本研究では計算速度を加速するために機械学習ポテンシャルを適用した。

【論文情報】

雑誌名: Advanced Energy Materials

論文タイトル: Realization of Ideal Ba Promoter State by Simultaneous Incorporation with Co into Carbon-protective Framework for Ammonia Synthesis Catalyst

著者: カニシュカ デシルヴァ(名古屋大学)、佐藤勝俊(名古屋大学)、内藤剛大(名古屋大学)、鳥山誉亮(九州大学)、山本知一(九州大学)、麻生亮太郎(九州大学)、村上恭和(九州大学)、パラディープ バラドワージ(名古屋大学)、旭良司(名古屋大学)、稲津晃司(沼津工業高等専門学校)、永岡勝俊(名古屋大学)

DOI: 10.1002/aenm.202404030

URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.202404030>