



平成 28 年 9 月 21 日

国立大学法人 大分大学  
Tel : 097-554-7376 (総務課)  
科学技術振興機構 (JST)  
Tel : 03-5214-8404 (広報課)

## 世界最高レベルの性能を持つアンモニア合成触媒を開発 —金属の特殊な積層構造と塩基性酸化物の相乗作用—

### ポイント

- アンモニアは化学肥料の原料として重要な化学物質であり、近年は再生可能エネルギーの貯蔵・輸送を担うカーボンフリーのエネルギーキャリアとしても重要性が増している。そのため、アンモニアを高効率で生産する高活性な触媒の開発が求められてきた。
- 既存の工業プロセスよりも理想的な条件で、世界最高レベルのアンモニア合成性能を示す触媒を開発することに成功した。
- 開発した触媒の表面は特殊な構造を持つこと、さらにその表面構造と担体の塩基性の相乗効果によって、高いアンモニア合成活性が実現していることを明らかにした。
- 開発した触媒によって、既存のプロセスの省エネ化・合理化、再生可能エネルギー由来のアンモニア生産プロセスの実現が期待できる。

大分大学 工学部の永岡 勝俊 准教授らの研究グループは、既存の工業プロセスよりも理想的な条件で、世界最高レベルのアンモニア合成活性を示す新規触媒として、酸化プラセオジム<sup>注1)</sup>にルテニウム<sup>注2)</sup>を担持した触媒 (Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を開発しました。

アンモニアは化学肥料の原料として重要な化学物質であり、世界の食料生産の根幹を担っています。近年は再生可能エネルギーの貯蔵・輸送を担うエネルギーキャリア<sup>注3)</sup>としても注目されています。従来の工業プロセスに用いられている鉄触媒は高濃度のアンモニアが存在する条件では十分に働かないという特徴があります。そのため、非常に高い圧力と温度下でアンモニア合成が行われているにもかかわらず、投入エネルギー量に見合った量のアンモニアが回収できず、多量のエネルギーが浪費されているという問題があります。この問題を解決するためには、現実的な条件 (350 – 400°C、10 – 100 気圧) で高濃度のアンモニアを得ることができるプロセスの実現と、そのキーテクノロジーとなる、高性能な触媒の開発が求められてきました。

研究グループでは、工業上理想的な条件において、生成速度換算で従来型触媒の約 2 倍という、非常に高いアンモニア合成活性を示し、高効率でアンモニアを得ることができる Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (図 1) を開発するとともに、①ルテニウムが結晶性の低いナノレイヤーとして担持されていること、②Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が高い塩基性を有すること、という 2 つの特徴が相乗的に作用することで、アンモニア合成反応の律速段階である窒素分子の切断が促進され、高活性が実現されていることを明らかにしました。開発した触媒によって、アンモニア合成プロセスの合理化・省エネ化、再生可能エネルギー由来のアンモニア生産プロセスの実現が期待できます。また、特殊な形態で担持されたルテニウムは様々な反応で優れた触媒性能を示すことが期待できます。

本研究は、英国王立化学会 (The Royal Society of Chemistry) のフラッグシップジャーナル Chemical Science のオンライン版にて 9 月 19 日に公開されました。

本研究は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造推進事業 チーム型研究 (CREST) 「再生可能エネルギーの輸送・貯蔵・利用に向けた革新的エネルギーキャリア利用基盤

技術の創出」(研究総括：江口浩一 京都大学大学院工学研究科 教授)の研究課題「エネルギーキャリアとしてのアンモニアを合成・分解するための特殊反応場の構築に関する基盤技術の創成」(研究代表者：永岡 勝俊 大分大学 工学部 准教授)(研究期間：平成 25～30 年度)の一環で実施されました。

## <研究の背景と経緯>

アンモニアは化学肥料の原料として重要な化学物質です。20 世紀の初頭、ドイツのハーバーとボッシュらによって実現された工業的合成プロセス(ハーバー・ボッシュ法)は、アンモニアの大量生産を可能にし、食糧生産の安定化に貢献しました。このことがその後の世界的な人口増加の起爆剤になったと考えられており、現代でも世界の食糧生産の根幹を担っています。また、アンモニアは近年、再生可能エネルギーの貯蔵・輸送を担う、カーボンフリーの水素・エネルギーキャリアとしても注目されており、化石資源の枯渇によって引き起こされるエネルギー問題を解決する切り札として期待されています。しかし、従来の工業プロセスでは、鉄を主成分とする触媒を用い、非常に高い温度と圧力下(>450 °C、>200 気圧)でアンモニア合成が行われていますが、この触媒には生成したアンモニアの濃度が高くなるとそれ以上アンモニアが生成しにくいという特徴があるため、投入エネルギーに見合った量のアンモニアが回収できず、プロセス中で多量のエネルギーが浪費されています。この問題を解決し、アンモニアを省エネルギーで生産するプロセスを実現するためには、キーテクノロジーとなる、従来の工業プロセスよりも温和で、工業的にも現実的な条件(400°C、10 – 100 気圧)下でも高いアンモニア生成能を示す新たな触媒の開発が求められてきました。

## <研究の内容>

本研究では、鉄触媒ではなく、高濃度の水素存在下でアンモニア生成が抑制されることが多いものの、反応ガス中のアンモニア濃度の影響を受けにくいルテニウムに着目しました。ルテニウム触媒では、担体や促進剤の違いにより、反応特性が大きく異なることが知られており、高機能触媒の開発が可能であると考えたためです。そして、これまでアンモニア合成触媒の担体として全く注目されていなかった希土類元素の一つであるプラセオジムの酸化物に担持することで、Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を開発しました。本触媒は、高活性なルテニウム系アンモニア合成触媒として広く研究されてきた Ru/CeO<sub>2</sub>や Ru/MgO、一部の工業プロセスで実績のある Ba-Ru/活性炭などと比べて非常に高い性能をもっており、触媒の重量当たりでは世界最高レベルのアンモニア生成活性を示します。図 2 は開発した触媒と、従来型触媒のアンモニア生成活性を比較した結果です。9 気圧という、水素濃度が高くルテニウム触媒にとって不利な反応条件であっても、開発した Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のアンモニア生成速度は非常に速く、従来型触媒の 2 倍以上の優れた触媒性能を示すことが分かります。研究グループでは、Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がなぜこのように優れたアンモニア生成活性を示すのか、その原因を明らかにするために様々な検討を行いました。その結果、Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は次の 2 つの点で従来型触媒とは大きく異なる特徴を有していることが分かりました。

(1) ルテニウムが触媒表面に特殊な形状で担持されていること

図 3 は開発した Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と従来型触媒の表面を高分解能の透過型電子顕微鏡で観察した結果です。従来型触媒では、担持型触媒でよく見られる粒子状のルテニウムが触媒表面

に担持されている様子が観察されました。一方開発した Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面はこれらの触媒とは全く異なり、粒子状のルテニウムは観察されず、結晶性の低いルテニウムが触媒表面に 0.3~5 nm 程度の薄さのナノレイヤーとして析出しているという、非常に新奇な構造を示していることが分かりました。また、元素マッピングを行ったところ（図 4）、このルテニウムのナノレイヤーは触媒粒子全体を包み込むように担持されていることが明らかとなりました。このような特殊な構造は触媒の調製時に、前駆体であるルテニウムのカルボニル錯体が担体の前駆体である Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> と反応することで実現できたことも分かりました。

#### (2) Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が非常に強い塩基性を有すること

図 5 は CO<sub>2</sub> をプローブ分子に用いた昇温脱離プロファイル<sup>注4)</sup>の測定結果です。Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からは他の触媒と比べて高温で、多量の CO<sub>2</sub> が脱離しています。このことは Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が強い塩基点<sup>注5)</sup>を高密度に有していることを示唆しています。

過去の研究例から、ルテニウムを活性種とするアンモニア合成触媒では、ルテニウムの構造と触媒の塩基性が触媒活性、とりわけ、アンモニア合成反応の律速段階である窒素分子の三重結合の切断に大きな影響を与えることが知られています。研究グループでは、Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のもつ上記 2 つの特徴が相乗的に作用することで、この過程が促進されているのではないかと予想しました。そこで N<sub>2</sub> を触媒上に吸着させ、窒素三重結合に由来する赤外吸収スペクトル<sup>注6)</sup>を測定したところ（図 6）、高活性な触媒ほど、Ru 上で窒素分子の三重結合が弱くなっていることを確認することができました。現在は高効率なアンモニア合成プロセスの設計を目指して、触媒特性や反応条件の影響を詳細に検討しています。

### <今後の展開>

21 世紀になってもなお世界の人口は増加の一途を辿っており、人類は再び食糧危機、そしてエネルギー危機にさらされる可能性があります。アンモニアを高効率に合成するプロセスの開発は、20 世紀に食糧危機から人類を救ったアンモニアが、21 世紀にはさらにエネルギー危機からも人類を救うことにつながる可能性があります。開発した Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は従来プロセスよりも工業化に適した低圧条件下で優れたアンモニア生成能を示すため、アンモニア合成プロセスの合理化・省エネ化に貢献することができます。また、究極的には、再生可能エネルギー由来の電力、水素を利用した分散型のアンモニア生産システムを実現することで、完全にカーボンフリーなエネルギー貯蔵、輸送プロセスの実現が期待されます。

なお、本触媒については特許出願を完了しており、今後の工業化も期待されます。

<参考図>

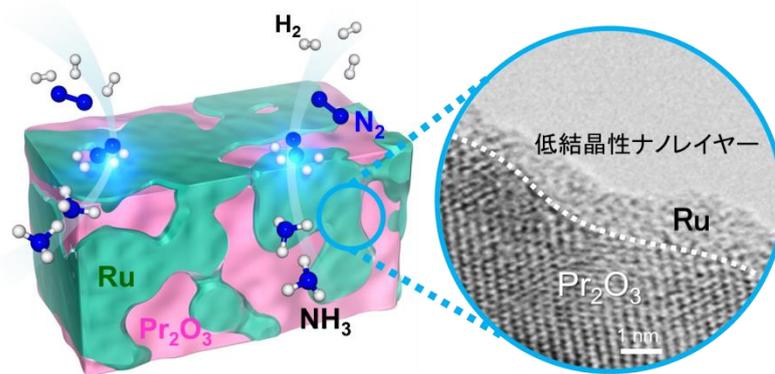


図1 開発した Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の模式図

酸化プラセオジウム (Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 担体を結晶性の低いルテニウム (Ru) のナノレイヤーが覆っている。

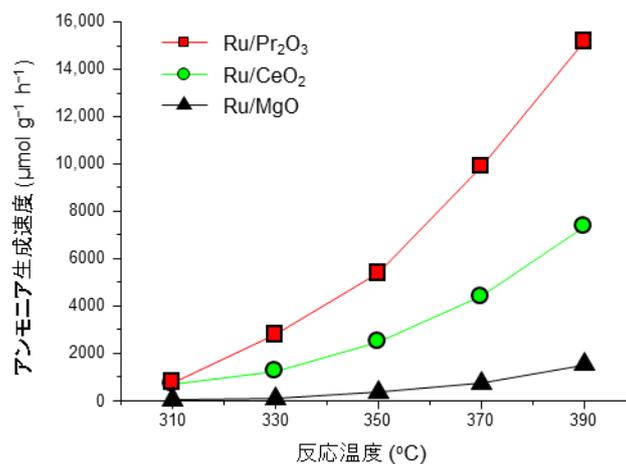


図2 Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と従来型触媒のアンモニア生成速度の比較。

空間速度<sup>注7)</sup>: 18 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>、反応圧力: 0.9 MPa という工業プロセスと比較して温和な条件でアンモニアの生成活性を比較した。従来型の高活性触媒として知られている Ru/CeO<sub>2</sub> や Ru/MgO と比べて、Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は高いアンモニア生成速度を示す。

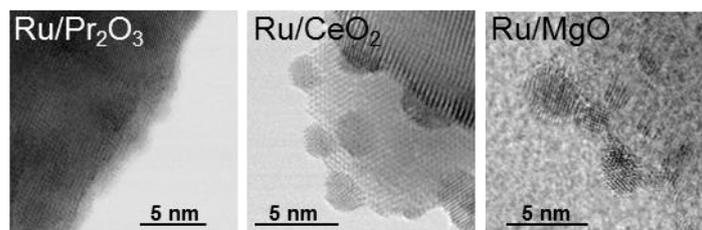


図3 Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と従来型触媒の高分解 TEM による観察結果。

Ru/MgO と Ru/CeO<sub>2</sub> は粒子状の Ru が触媒上に担持された典型的な担持型触媒の構造をしている。一方 Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では粒子状の Ru は観察されず、表面に厚さ数 nm 以下のレイヤーとして析出している。

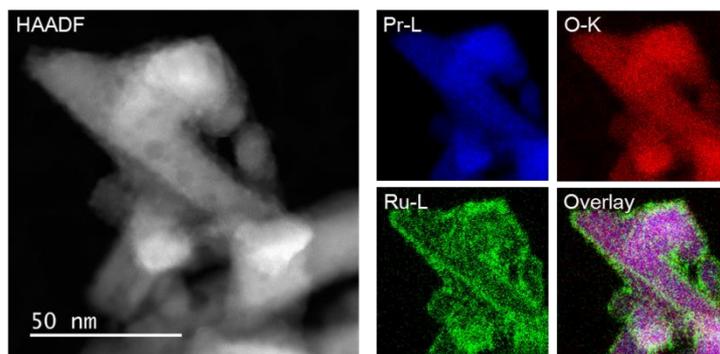


図4 Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と高角散乱環状暗視野像（HAADF）と元素マッピングの結果。Ruが触媒の粒子表面を覆うように担持されていることが分かる。

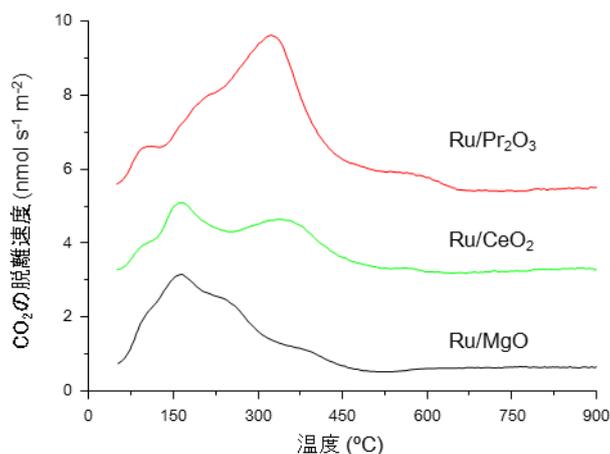


図5 CO<sub>2</sub>をプローブとした昇温脱離プロファイルの比較結果。Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では他の触媒と比較してより高温で多くのCO<sub>2</sub>が脱離していることが分かる。

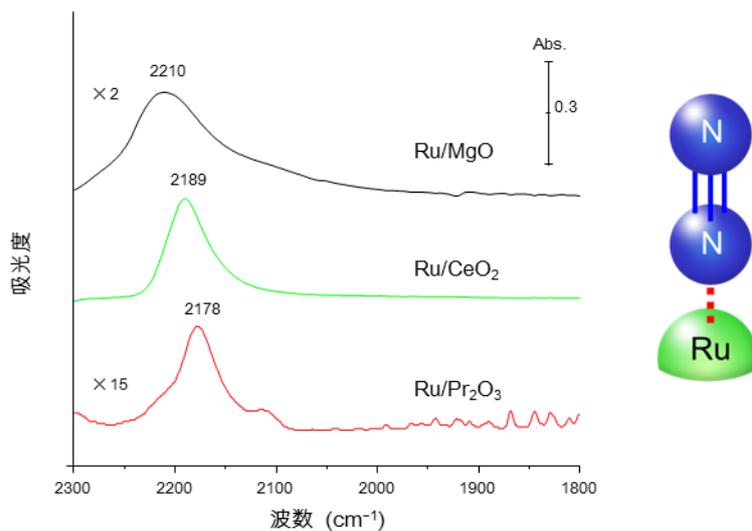


図6 触媒上に吸着した窒素分子の赤外吸収分光スペクトルと窒素三重結合の模式図。2210、2189、2178 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークがRu上にend-onで吸着した窒素分子の三重結合に対応する（模

式図)。高活性な触媒ほど吸収ピークの位置が低波数側にシフトしており、結合エネルギーが弱まっていることを示している。

### <用語解説>

#### 注1) 酸化プラセオジム

希土類元素の一つであるプラセオジムの酸化物。プラセオジムは工業的にはガラスの着色料や磁石の材料として使用されている。周期表上ではセリウムの右隣に位置する。

#### 注2) ルテニウム

貴金属の一種であるが白金族元素の中では比較的安価であり、工業的にも様々な用途で利用されている。東京工業大学の尾崎萃、秋鹿研一らがアンモニア合成触媒として温和な条件で優れた特性を示すことを見出し、1970年頃から先駆的な研究成果を発表している。

#### 注3) 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、アンモニアや有機ヒドライド、ギ酸など、海外などの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4) 昇温脱離プロファイル

触媒表面にプローブ分子を吸着させ、試料を加熱しながらプローブ分子が脱離する温度と量を測定した結果。触媒表面の酸・塩基性の評価等に用いられる。

#### 注5) 塩基点

触媒表面上で電子対の供与に働く点（ルイス塩基）。ルテニウム系のアンモニア合成触媒では塩基性の担体を使用する方が、触媒活性が高くなることが知られており、これは担体の塩基点から Ru 経由で吸着  $N_2$  に電子が逆供与されることで、窒素三重結合を弱めるためだと考えられている。

#### 注6) 赤外吸収スペクトル

試料に赤外光を照射し、透過光を分光することで得られるスペクトル。分子骨格の振動、回転に対応するエネルギーの吸収が観測されるため、分子の結合状態に関する情報を得ることができる。

#### 注7) 空間速度

単位触媒重量、単位時間あたりに触媒に接触する気体の体積を表したもの。図2の条件では1gの触媒に1時間あたり18リットルの原料ガスが接触したことを示す。

### <論文タイトル>

タイトル：“A low-crystalline ruthenium nano-layer supported on praseodymium oxide as an active catalyst for ammonia synthesis”

（高活性なアンモニア合成触媒としてふるまう酸化プラセオジウムに担持されたルテニウムの低結晶性ナノレイヤー）

著者名：Katsutoshi Sato, Kazuya Imamura, Yukiko Kawano, Shin-ichiro Miyahara, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, and Katsutoshi Nagaoka

掲載誌：Chemical Science

doi：10.1039/c6sc02382g

### <お問い合わせ先>

#### <研究に関すること>

永岡 勝俊（ナガオカ カツトシ）

大分大学 工学部 准教授

〒870-1192 大分県大分市大字旦野原 700 番地

Tel：097-554-7895

E-mail：nagaoka@oita-u.ac.jp

#### <JSTの事業に関すること>

鈴木 ソフィア沙織（スズキ ソフィアサオリ）

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

Tel：03-3512-3531 Fax：03-3222-2066

E-mail：crest@jst.go.jp

#### <報道担当>

大分大学 総務部 総務課 広報係

〒870-1192 大分県大分市大字旦野原 700 番地

Tel：097-554-7376 FAX:097-554-7413

E-mail：koho@oita-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

Tel：03-5214-8404 Fax：03-5214-8432

E-mail：jstkoho@jst.go.jp