

Ni 微粒子/CeO₂担体によるアンモニア分解

(物質、材料研究機構 1) (東京工業大学 2) ○溝口拓¹・大沢祐太¹・笹瀬雅人²・大橋直樹¹・北野政明²
・細野秀雄^{1, 2}

Ammonia decomposition catalyzed by Ni nanoparticles confined in the framework of CeO₂ supporter / H. Mizoguchi,¹ Y. Osawa,¹ M. Sasase,² N. Ohashi,¹ M. Kitano,² H. Hosono^{1, 2} (National Institute for Materials Science) (Tokyo Institute of Technology²) / For the extraction of hydrogen from ammonia at low temperatures, we have investigated the Ni-based catalysts fabricated by the thermal decomposition of RNi_5 intermetallics ($R = Ce$ or Y). The spinodal-like microstructure formed via phase separation between the Ni catalyst and the resulting oxide supporter was observed to evolve via the low-temperature thermal decomposition of RNi_5 . The resulting Ni/CeO₂ nanocomposite exhibited a superior catalytic activity of ~25% at 400 °C for NH₃ cracking. The interlocking of Ni nanoparticles with the CeO₂ framework was attributed to the high catalytic activity. 問合せ先: E-mail: mizoguchi.hiroshi@nims.go.jp

【緒言】 水素の貯蔵輸送に必要な水素キャリアとして、液体アンモニアは有力候補である。水素の取り出しには、アンモニア分子 (NH₃) の分解反応を用いる。この吸熱反応は、高温 (1000°C以上) 低圧下で進行する。その実用化には低温化が必須であり、低温動作触媒の開発が望まれている。遷移金属、中でも Ru が高い触媒活性を示すことが、既に知られている。周期表の族に対して、触媒活性は鐘型形状を示す。遷移金属 d バンドの電子占有と触媒活性に相関があり、Ru あたりでピークを示す。その Ru でさえ、300°Cでの実験的活性値は 20%に留まっている。資源量を考慮すると、希少金属 Ru の使用では需要を賄えない。そこで本研究では、この鐘型プロットの拘束から逃れるべく、多様な化学結合から成る金属間化合物 R_xNi_{1-x} ($R = Y$ または希土類元素) に着目し、その熱分解プロセスの改良により、Ni 触媒の活性向上を目指した。

【実験方法】 金属間化合物サンプルは、金属原料を用いて、アーク溶解により合成した。粉碎後、熱処理を行い、アンモニア分解活性を評価した。固定床流通式反応器を用いて、NH₃ 分解時の圧力変化を、マスフローメータで追跡し、熱分解の割合を評価した。ガスクロによるガス組成分析も併用し、NH₃ ガスの分解を確認した。触媒粉末のキャラクタリゼーションには、粉末 X 線回折 (XRD)、SEM、TEM、EDS、BET 法、熱脱離法などを用いた。

【結果及び考察】 Ni と R ($= Y, La, Ce$) の様々な組成比の金属間化合物 R_xNi_{1-x} を合成し、真空下または大気中で熱処理温度を変えて、アンモニア分解触媒活性の高い組成比を調査し、 RNi_5 組成 ($R = Y, Ce$) の時に、高活性を示すことを確認した。XRD 測定は、 RNi_5 の低温熱分解が促進されたサンプルが高活性を示すことを示唆した。そこで、大気中で低温熱処理することにより、500°Cで 75-90%に及ぶ分解率を確認した。(Fig. 1) 含侵法により調整した触媒の、約 2 倍の活性を示した。XRD 測定によれば、CeNi₅ は、熱処理により酸化され、CeO₂/Ni/NiO へと熱分解する。さらに、NH₃ 気流中で触媒活性評価時に、NiO は Ni へと還元される。金属間化合物から出発して合成した触媒粉末は、含侵法により合成された粉末やボールミルで処理して合成した粉末よりも Ni 触媒微粒子の粒成長が抑制されることを確認した。TEM 観察によれば、Ni/CeO₂ は相分離し、10 nm スケールで絡み合った微細組織を持つ。この微細組織により、高温での Ni 微粒子の粒成長は抑制され、それが、Ni 微粒子と NH₃ や H₂ 分子の相互作用に影響を与えていると思われる。

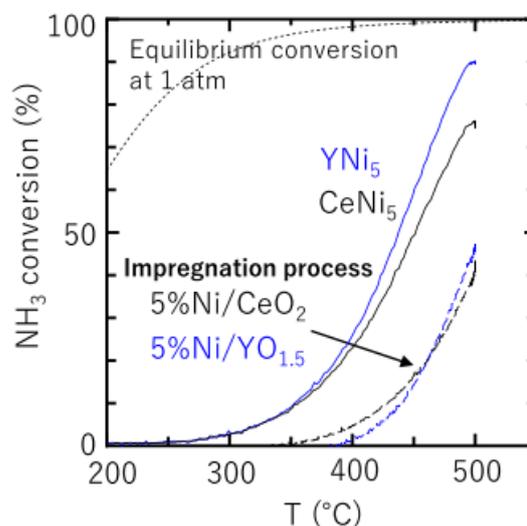


Fig. 1. Temperature dependence of conversion in NH₃ decomposition over various Ni-based catalysts at a weight hourly space velocity (WHSV) of 100000 mL_{NH₃}g_{cat}⁻¹h⁻¹. RNi_5 with oxidation treatment (solid line), reference Ni-based catalysts prepared by the impregnation methods (dashed line), and calculated thermodynamically equivalent values (dashed line).