

# アンモニア燃焼触媒の局所構造解析 Local structure analysis of ammonia combustion catalyst

日隈聡士<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>熊本大学, 〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1

<sup>2</sup>JST さきがけ, 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

Satoshi Hinokuma<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555, Japan

<sup>2</sup>JST PRESTO, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama, 332-0012, Japan

## 1 はじめに

石油代替燃料として期待されている NH<sub>3</sub> の燃焼においては、Thermal NO<sub>x</sub> は低濃度だが、Fuel NO<sub>x</sub> および N<sub>2</sub>O の生成が無視できない。汎用燃料としての NH<sub>3</sub> の優位性を高めるには、N<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O のみを生成する選択的触媒燃焼が求められる。われわれはこれまで、酸化銅(CuO<sub>x</sub>)触媒を用いた低酸素過剰率での NH<sub>3</sub> 燃焼においては、N<sub>2</sub>O+NO の生成が少ないこと[1]、および CuO<sub>x</sub> を酸ホウ酸塩(10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10A2B)に担持するとさらに高い N<sub>2</sub> 選択性を示すことを見出した。本研究では CuO<sub>x</sub>/10A2B に着目し、熱処理前後の局所構造と NH<sub>3</sub> 触媒燃焼特性を検討した。

## 2 実験

10A2B は逆共沈法により合成し、1000 °C で焼成後、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を含浸担持した(6.0 wt% CuO, 600 °C 焼成)。比較試料はγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とした。調製した触媒は 900 °C, 100 h 空气中で熱処理した(aged)。キャラクターゼーションには XRD, XAFS(BL-9A), STEM/EDX 等を使用した。NH<sub>3</sub> 触媒燃焼特性は流通反応装置を用いて昇温法で評価した(10 °C・min<sup>-1</sup>, 1.0% NH<sub>3</sub>, 1.5% O<sub>2</sub>, He balance, W/F = 5.0×10<sup>-4</sup> g・min・cm<sup>-3</sup>)。

## 3 結果および考察

XRD より、調製後の CuO<sub>x</sub>/10A2B では担体と CuO の回折線が出現したのに対して、CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では担体のみが認められた。一方、熱処理後の両触媒では CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が出現し、CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(aged)ではγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の一部がα相転移を生じた。触媒の局所構造を XAFS で調べた。Fig.1(left)に熱処理前後の触媒の Cu K-edge EXAFS 振動を示す。標準試料(CuO, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)の振動と比較すると、CuO<sub>x</sub>/10A2B は CuO、CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CuO<sub>x</sub>/10A2B(aged)および CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(aged)では CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の振動に類似しており、XRD の結果とほぼ一致した。CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の XANES も CuO 特有の pre-edge が認められないため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上の CuO<sub>x</sub> は CuO ではなく CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に近い配位構造を形成していると示唆される。

CuO<sub>x</sub>/10A2B(aged)を STEM-HAADF/EDX で分析すると、20 nm 以上に凝集した CuO<sub>x</sub> 粒子が確認されたが、Fig.1(right)に示すように、約 50 nm の 10A2B

粒子上に Cu を含む 1 nm 程度の粒子も高分散状態で析出していた。同様な高分散粒子は CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(aged)でも認められた。XRD および XAFS による構造解析結果とあわせ考えると、調製後の CuO<sub>x</sub> が熱処理によって 10A2B もしくは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と固相反応を引き起こし、CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を形成する過程で高分散析出したと推察される。

担体と熱処理前後の担持触媒の燃焼特性を調べた。Cu の分散度が高いほど触媒活性が高い傾向が認められ、高分散 CuO<sub>x</sub> が NH<sub>3</sub> 低温燃焼に有効であると示唆された。このようなナノ粒子では、Cu が配位不飽和となるため、Cu<sup>2+</sup>の割合は低い値を示した。CuO<sub>x</sub>/10A2B(aged)は CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(aged)に比べて NH<sub>3</sub> 燃焼開始温度は約 30 °C 高い値を示したが、N<sub>2</sub>O 選択率は 3 %と低く、95%以上の高い N<sub>2</sub> 選択性を達成した。

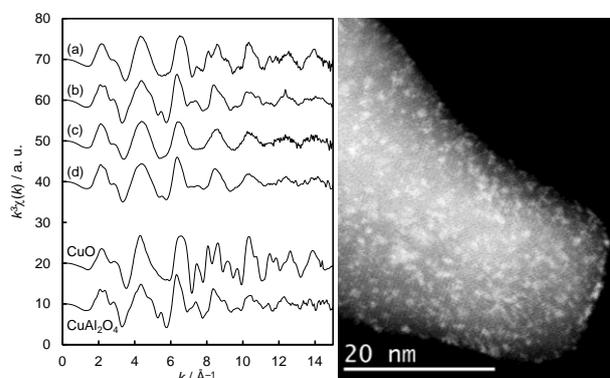


Fig. 1 (left) Cu K-edge EXAFS oscillations for (a) CuO<sub>x</sub>/10A2B, (b) CuO<sub>x</sub>/10A2B(aged), (c) CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(aged) and two references. (right) STEM-HAADF image of CuO<sub>x</sub>/10A2B(aged).

## 4 まとめ

高 NH<sub>3</sub> 燃焼活性と高 N<sub>2</sub> 選択性を示す CuO<sub>x</sub>/10A2B(aged)は、NH<sub>3</sub> 低温燃焼に有効な高分散状態の CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を形成していることが局所構造解析によって明らかになった。

## 参考文献

[1] S. Hinokuma *et al.*, *Chem. Lett.* **45**, 181 (2016).

\*hinokuma@kumamoto-u.ac.jp