

アンモニア燃焼触媒としてのホウ酸塩担持酸化銅の局所構造解析 Local Structure Analysis for Copper Oxide Supported on Aluminium Oxide Borate as Ammonia Combustion Catalyst

日隈聡士^{1,*}¹熊本大学, 〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1Satoshi Hinokuma^{1,*}¹Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555, Japan

1 はじめに

近年, NH₃ はカーボンフリーな石油代替燃料として注目されているが, 燃焼器へ利用するためには燃焼生成物が N₂ と H₂O のみであることに加えて, 燃焼開始温度の低下が求められる。われわれはこれまで触媒燃焼に着目し¹⁾, ホウ酸塩(10Al₂O₃·2B₂O₃ = 10A2B)担持酸化銅(CuO_x)触媒が低酸素過剰率での NH₃ 燃焼において N₂O と NO の生成が少なく高い N₂ 選択性を示すことを明らかにした。本研究では, NH₃ 燃焼反応中における触媒の局所構造をその場観察するために, 空气中 900 °C 熱処理後の CuO_x/10A2B の *Operando* XAFS 測定を行った。

2 実験

10A2B は逆共沈法により合成し, 1000 °C で焼成後, Cu(NO₃)₂ を含浸担持した(6.0 wt% CuO, 600 °C 焼成)。比較試料はγ-Al₂O₃ とした。調製した触媒は 900 °C×100 h 空气中で熱処理した(aged)。 *Operando* Cu K-edge XAFS はガス流通反応装置(10 °C·min⁻¹, 1.0% NH₃, 1.5% O₂, He balance)を用いて測定した。

3 結果および考察

NH₃ 燃焼反応中の CuO_x/10A2B(aged) および CuO_x/Al₂O₃(aged)の局所構造を *Operando* XAFS (透過法)によって調べた(Fig.1)。室温(R.T.)で測定した XANES スペクトルと EXAFS 振動を標準試料(Cu₂O, CuO, CuAl₂O₄)と比較すると, いずれの触媒も CuAl₂O₄ に類似する。HAADF-STEM/EDX 分析で確認された凝集 CuO_x 粒子は, 10A2B と固相反応を引き起こして CuAl₂O₄ を形成していると考えられ, 微細粒子は CuAl₂O₄ を形成する過程で高分散析出したと推察される。一方, 反応温度 200~600 °C におけるいずれの触媒の EXAFS 振動も, R.T.と同様 CuAl₂O₄ に類似するプロファイルを示したことから, NH₃ 燃焼反応中の CuO_x 粒子は CuAl₂O₄ に近い配位構造を維持していると示唆される。これに対して, XANES スペクトルにも EXAFS 振動同様, 明確な変化は認められなかったが, NH₃ が燃焼する反応温度(400 °C)以上から低エネルギー側に僅かにシフトし, CuAl₂O₄ 粒子の還元が認められた(Fig.1a 挿入図)。熱処理後の触媒の CuAl₂O₄ 粒子表面の酸化状態を調べ

るため XPS 測定も行った。両触媒とも NH₃ が燃焼する 400 °C 以上で Cu²⁺の割合が減少し, 600 °C では CuAl₂O₄ 粒子の還元がさらに進行した。XAFS の結果を併せ考えると, NH₃ 燃焼反応中の CuO_x/10A2B(aged) および CuO_x/Al₂O₃(aged) の CuAl₂O₄ 粒子は, その構造を維持したまま表面のみ還元されていると示唆された。

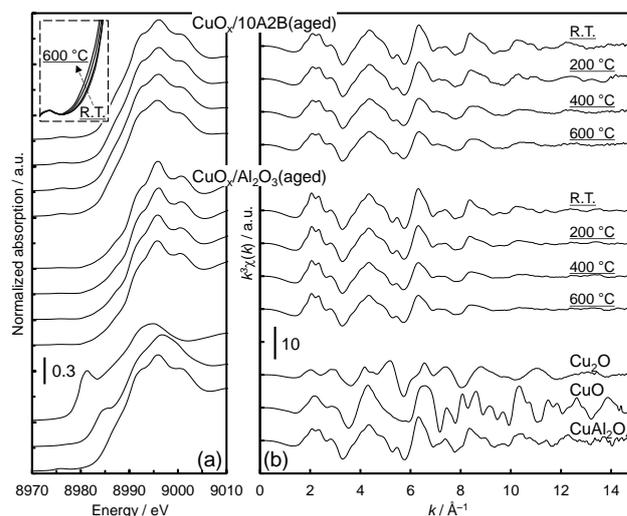


Fig. 1 Cu K-edge (a) normalized XANES spectra and (b) EXAFS oscillations of CuO_x/10A2B(aged), CuO_x/Al₂O₃(aged), and these catalysts during NH₃ combustion at reaction temperatures of 200 °C, 400 °C, and 600 °C for 30 min.

4 まとめ

Operando XAFS と XPS 測定より, NH₃ 燃焼反応中の CuO_x/10A2B(aged)の CuAl₂O₄ 粒子は, その構造を維持したまま表面のみ還元されていると示唆された。

参考文献

- [1] S. Hinokuma *et al.*, *Chem. Lett.* **45**, 179 (2016); *J. Phys. Chem. C*, **120**, 24734 (2016); *J. Phys. Chem. C*, **121**, 4188 (2017).

成果

- The 55th SBSC, Best Presentation Award (2017).
- S. Hinokuma *et al.*, *JCSJ*, in press.

* hinokuma@kumamoto-u.ac.jp