

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14326

研究課題名(和文) ムライト型結晶構造体を基軸とするアンモニア燃焼触媒の開発と特性解明

研究課題名(英文) Development and elucidation for ammonia combustion catalysts based on mullite-type materials

研究代表者

日隈 聡士 (Hinokuma, Satoshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：70714012

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：近年、NH₃はカーボンフリーな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『燃焼開始温度の低下』と『燃焼生成物がN₂とH₂Oのみ』であることが求められる。本研究では、NH₃の燃料としての優位性を最大限に発揮するために、低温燃焼を可能にするとともにN₂OおよびNO_xの生成を抑えてゼロエミッションを達成する『ムライト型結晶構造体を基軸とする新規燃焼触媒』を開発した。分子レベルの表面活性サイト設計と構造解析技術等を駆使し、『触媒特性』と『NH₃燃焼反応特性』との相関を解明して新たな触媒設計指針を構築した。触媒開発条件への指針反映を繰り返し、高性能を安定に維持する触媒を創出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

『NH₃の低温燃焼』と『N₂O/NO_xの生成抑制』に有効なムライト型結晶構造体を基軸とする新規燃焼触媒を開発した。NH₃は石油代替燃料として注目されているが、本研究のような触媒燃焼プロセスに適用する研究は他にない。関連する研究として、火災燃焼によるガスタービンへの応用が国内で進められている。直面している課題は、燃焼性を改善するために化石燃料を使用していること、NH₃燃焼によってFuel, ThermalおよびPrompt NO_xを生成していることである。ガスタービンの燃焼効率を最大限に高めるためには、NH₃を熱力学的に安定なN₂とH₂Oまで燃焼させることに寄与する研究成果になる。

研究成果の概要(英文)： The catalytic NH₃ combustion properties and local structures of copper oxides (CuO_x) supported on mullite-type materials were studied. Among the CuO_x supported on various metal oxide materials, CuO_x/mullite-type materials exhibited high catalytic NH₃ combustion activity, highest N₂ (lowest N₂O and NO) selectivity and high thermal stability. Because the combustion activity is closely associated with the reducibility and dispersion of CuO_x, highly dispersed CuO_x nanoparticles on supports are considered to play a key role in the low temperature light-off of NH₃. For NO and N₂O selectivities, the oxidation state of CuO_x and the dissociative species of adsorbed NH₃ are suggested to be important catalytic combustion properties, respectively. On the basis of these discussions, the reaction mechanism of catalytic NH₃ combustion over CuO_x/mullite-type materials is described.

研究分野：触媒化学

キーワード：アンモニア 燃焼触媒 ムライト

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化への対策や、原子力発電代替を視野に入れた再生可能エネルギー高度利用社会への移行は、先進諸国に共通する最重要課題である。水素(H₂)はクリーンな二次エネルギーの候補であるが、液化が困難であるため、貯蔵・輸送し易い液体キャリアへの変換が必須となる。中でも Haber-Bosch(HB)法による大規模製造可能なアンモニア(NH₃)は、H₂密度が高く、液化が容易(1 MPa 未満、室温)であるため有望である。

一方、NH₃はH₂キャリアとしてだけでなく、燃焼熱 380 kJ·mol⁻¹の可燃性ガスであるため、幅広い内燃・外燃機関で利用できるカーボンフリーな石油代替燃料としても近年注目されている。現在は福島再生可能エネルギー研究所(FREA)でNH₃燃料を用いたマイクロガスタービン発電の実証試験等が行われている[Mech. Eng. J., 2015.等]。しかし、NH₃は難燃性であり燃焼速度が遅いためいずれの燃焼利用でも運転初期に助燃剤として化石燃料を投入し、二酸化炭素(CO₂)を排出している。加えて、熱力学的には(i)式のN₂生成が有利であるが、Ostwald法硝酸合成プロセスから推測できるように速度的には(ii)式の窒素酸化物(NO_x)生成が有利であるため、有害ガスの排出と燃焼効率の低下を引き起こす。



以上の欠点を補い、NH₃の燃料としての可能性を高めるために、申請者は触媒燃焼法への適用を着想した。触媒燃焼とは、予混合した燃料-空気(Air)混合物を触媒層に供給して生じる表面反応によって安定化された燃焼状態を言う。体積燃焼速度を高め、Thermal NO_xを劇的に低減する技術として、1990年代までに天然ガス燃料等を対象にマイクロガスタービンへの応用研究が活発に行われてきた[Appl. Catal., 1983.等]。しかし、NH₃燃料に対する研究は全く行われていないため、『NH₃燃焼反応』に及ぼす『触媒特性』を明らかにすることが本研究課題の核心をなす学術的な「問い」である。

本研究では既述の問いを明らかにしながら、『NH₃の低温燃焼』と『N₂O/NO_xの生成抑制』に有効なムライト型結晶構造体を基軸とする新規燃焼触媒を開発する。近年、NH₃は石油代替燃料として注目されているが、本研究のような触媒燃焼プロセスに適用する研究は他にない。関連する研究として、火災燃焼によるガスタービンへの応用が国内で進められている。直面している課題は、燃焼性を改善するために化石燃料を使用していること、NH₃燃焼によって Fuel, Thermal および Prompt NO_xを生成していることである。ガスタービンの燃焼効率を最大限に高めるためには、NH₃を熱力学的に安定なN₂とH₂Oまで燃焼させることが望ましい。



また、申請者はNH₃燃焼触媒の独自の利用法をいくつか提案している。例えば、NH₃触媒燃焼で発生した熱によって、吸熱反応であるNH₃分解反応(iii)を進行させる利用法がある。NH₃は圧縮比を高くできるため小型な燃焼器に適用可能で、H₂分離膜等と組み合わせると燃料電池自動車に搭載できれば、オンサイトで低燃費なNH₃分解H₂製造とその利用が可能になる。そして、本研究では『NH₃-O₂反応に及ぼす触媒作用や反応機構解明』等についても検討するため、『有害ガスとしてのNH₃の酸化浄化触媒』や『NH₃を用いたNO_x浄化触媒(NH₃-SCR)』へ応用できる学術的知見にもなる。以上のように、従来においてNH₃燃焼触媒研究の前例がないため、本研究でその基礎から応用までを体系化する。

2. 研究の目的

本研究の目的は、新規NH₃燃焼触媒を開発してその要因を解明することである。特に以下の3点を調べる。

ムライト型結晶構造を有する複合酸化物を用いる担持酸化銅(CuO_x)触媒を開発する。NH₃燃焼開始温度を200℃まで低下させ、N₂選択率99%以上を示す新規NH₃燃焼触媒を開発する。900℃で100h熱処理後も目標性能を維持する耐熱性担持CuO_x触媒を創出する。

得られた触媒の構造・物性を評価し、触媒活性・選択性に影響を及ぼす因子を明確にする。調製した触媒の構造(結晶・局所構造等)と物性(酸化還元性・酸性質等)を評価し、NH₃燃焼活性や生成物選択性との相関を明確にする。燃焼反応中の触媒のその場観察を行い、CuO_x等の作動環境における触媒特性(局所構造・酸化状態等)を明らかにする。

NH₃触媒燃焼の反応中間体や分圧依存性等を調べ、燃焼反応機構を明らかにする。燃焼活性・生成物選択性に影響を及ぼす触媒上のNH₃吸着種や反応中間体、ならびにNH₃/O₂分圧依存性・部分次数や反応速度等を調べる。吸着NH₃・気相/格子酸素・反応中間体の動きを捉え、開発した触媒のNH₃燃焼反応機構を明らかにする。

3. 研究の方法

触媒開発: ムライト型結晶構造を有する担体($10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 等)はアルコキシド法、その担体を用いた担持 CuO_x 触媒は湿式含浸法によって調製する。ムライト型構造体は熱力学的安定相で、融点は約 2000 と十分な熱安定性を有している。ムライト担体材料の Al サイトを Fe, Ni, Cu 等の遷移金属元素で一部置換した改良体を調製する。これまで $10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ の部分置換に成功しており[*Appl. Catal. B.*, 2014 等]、酸素放出能を制御できるため高性能化が期待できる。

触媒解析: 調製した触媒は X 線回折 (XRD)・蛍光 X 線 (XRF) 測定で結晶構造・組成比を確認後、昇温脱離法 (NH_3/NO -TPD) によってその酸・塩基性質 (量) を調べる。Lewis/Bronsted 酸の詳細な酸性質の有無については、ピリジンを用いた真空中パルス赤外分光法 (FT-IR) によって検討する。透過電子顕微鏡 (TEM/EDX) を用いて CuO_x 等の触媒の析出・分散状態を観察する。高分解能が必要な場合はナノテクノロジープラットフォーム事業を利用して学外設備を使用する。大気非曝露セルを用いる光電子分光 (XPS) 測定によって、 NH_3 燃焼反応後の状態を保持した触媒表面の酸化状態を調べる。有望な触媒については、その場 X 線吸収微細構造 (*operando* XAFS) 測定を放射光施設 (KEK, SPring-8 等) にて行う。燃焼反応中の実際の触媒の酸化状態・局所構造変化を調べ、触媒活性・選択性との相関を明らかにする。

反応評価: 触媒表面の NH_3 吸着形態、反応中間体や燃焼反応の NH_3/O_2 分圧依存性を調べ、反応機構を明らかにする。これまで、担持 CuO_x 触媒を用いた NH_3 燃焼反応は、反応初期では NH_3 と格子酸素が反応、次に副生した NO と吸着 NH_3 が反応する二段階で進行すると推察され、触媒特性が反応特性に強く依存することを明らかにした。そのため、で発現させた NH_3 吸着能や、で解析した結果ならびにの生成物選択性等の相関関係を考察する。また、*in-situ* FT-IR によって、 N_2O 生成の悪因とされる触媒上の NH (イミド) の存在を調べ、 NH_3 の解離吸着機構ならびに触媒燃焼反応機構を明らかにする。進捗が早ければ、同位体 $^{15}\text{N}/^{18}\text{O}$ を含む反応ガスと質量分析計等を用いて、吸着 NH_3 /副生 NO_x /格子酸素の挙動を明らかにし、『学術的な問い』のより詳細な回答を追求する。そしてとの相関を明らかにし、の触媒設計にフィードバックして高性能化を達成する。

4. 研究成果

酸化銅 (CuO_x) を Al_2O_3 に担持した $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ が高活性、 $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ が低 $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ 選択性を示すことを明らかにした。そこで両酸化物で構成される耐熱性ムライト型結晶構造体 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (3A2S) に担持した CuO_x 触媒 ($\text{CuO}_x/3\text{A2S}$) を合成し、その熱処理前後の触媒の局所構造と NH_3 燃焼反応特性を評価した。

3A2S はアルコキシド法によって合成し、1200 °C, 5 h で焼成した。担体には 6 wt% CuO に相当する $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を含浸後、空气中 600 °C, 3 h で焼成し、Table 1 に示す担持触媒を得た。得られた触媒は耐熱性を評価するため空气中 900 °C, 100 h 熱処理した。キャラクタリゼーションには XRD, XAFS, HAADF-STEM/EDX, N_2 吸着, H_2 -TPR を使用した。 NH_3 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 ($10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 1.0% NH_3 , 1.5% O_2 , He balance, W/F = $5.0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

900 °C 熱処理後の $\text{CuO}_x/3\text{A2S}$ の形態と構造を HAADF-STEM/EDX によって観察すると、3A2S 上の CuO_x 粒子は数 nm~100 nm の幅広い粒径分布で分散していた。XRD と XAFS 測定より、調製後の $\text{CuO}_x/3\text{A2S}$ は CuO、900 °C 熱処理後では CuAl_2O_4 に帰属された。CuO は 900 °C の熱処理によって 3A2S 担体と固相反応を引き起こして CuAl_2O_4 を形成したと示唆される。一方、比較試料の $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (900 °C) では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の一部が α 相へと相転移した。

熱処理前後の担持触媒について N_2 , N_2O と NO 選択性の反応温度依存性を Fig.1 に示す。いずれの触媒も同様な NH_3 転化曲線を示し、燃焼が完結する温度以上においてのみ NO 生成が認められた。調製後の $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ の N_2O 選択性は 6% であるが、熱処理後では 8% であった (Table 1)。これは Al_2O_3 の α 相転移の影響であると推定される。これに対して $\text{CuO}_x/3\text{A2S}$ の場合、熱処理によって NH_3 転化曲線は僅かに高温側にシフトしたが、調製後と同等の低 $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ (高 N_2) 選択性を維持した。

Table 1 に担体と熱処理前後の触媒の触媒特性を示す。 NH_3 燃焼活性は NH_3 転化率が 10% に達する温度 (T_{10})、生成物選択性は NH_3 転化率が 90% を示す温度 (T_{90}) における N_2 , N_2O および NO 選択率でそれぞれ比較した。調製後の触媒の T_{10} の序列は $\text{CuO}_x/3\text{A2S} < \text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ となり、 $\text{CuO}_x/3\text{A2S}$ が高活性を示した。これに対して、熱処理後の $\text{CuO}_x/3\text{A2S}$ (900 °C) の T_{10} は、 $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (900 °C) より約 30 °C 高い値を示した。一方、 T_{90} における N_2 の選択率の序列は $\text{CuO}_x/3\text{A2S}$ (900 °C) $> \text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ (900 °C) $> \text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (900 °C) となり、調製後の触媒同様、 $\text{CuO}_x/3\text{A2S}$ の優位性が認められた。 H_2 -TPR より見積られた CuO_x の還元温度が低いほど、 T_{10} が低い傾向が認められた。すなわち、還元されやすい CuO_x が NH_3 低温燃焼に有効であると考えられる。

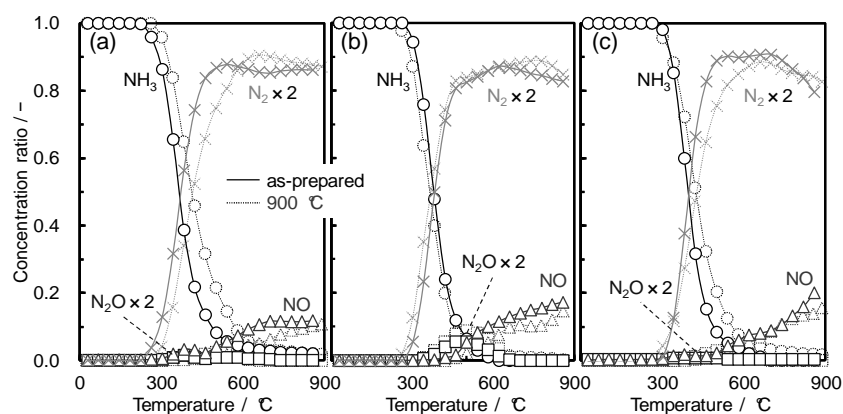


Fig. 1 Product selectivities for (a) $\text{CuO}_x/3\text{A}2\text{S}$, (b) $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ and (c) $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ before and after thermal aging at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 100 h in air. $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 1.0% NH_3 , 1.5% O_2 , He balance.

Table 1 Catalytic properties of supported CuO_x before and after thermal aging at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 100 h in air

Catalyst	T_{10} $^a / ^\circ\text{C}$	T_{90} $^a / ^\circ\text{C}$	Selectivity at T_{90} $^a / \%$			S_{BET} $/ \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Reduction temperature $^b / ^\circ\text{C}$
			N_2	N_2O	NO		
$\text{CuO}_x/3\text{A}2\text{S}$	292	484	97	<1	3	32	209
$\text{CuO}_x/3\text{A}2\text{S}(900\text{ }^\circ\text{C})$	326	570	94	3	3	28	234
$\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	303	476	92	6	2	149	185
$\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(900\text{ }^\circ\text{C})$	295	450	91	8	1	102	155
$\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$	334	490	97	1	2	177	220
$\text{CuO}_x/\text{SiO}_2(900\text{ }^\circ\text{C})$	335	557	93	4	3	118	234

a Temperature at which NH_3 conversion reached 10% and 90%.

b Temperature of the first H_2 consumption peak determined by H_2 -TPR.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 HINOKUMA Satoshi, IWASA Takeshi, ARAKI Kento, KAWABATA Yusuke, MATSUKI Shun, SATO Tetsuya, KON Yoshihiro, TAKETSUGU Tetsuya, SATO Kazuhiko, MACHIDA Masato	4. 巻 63
2. 論文標題 Ammonia Combustion Properties of Copper Oxides-based Honeycomb and Granular Catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 274 ~ 281
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.63.274	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hinokuma Satoshi, Sato Kazuhiko	4. 巻 50
2. 論文標題 Ammonia Combustion Catalysts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 752 ~ 759
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200843	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hinokuma Satoshi, Araki Kento, Iwasa Takeshi, Kiritoshi Saaya, Kawabata Yusuke, Taketsugu Tetsuya, Machida Masato	4. 巻 123
2. 論文標題 Ammonia-rich combustion and ammonia combustive decomposition properties of various supported catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysis Communications	6. 最初と最後の頁 64 ~ 68
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.catcom.2019.02.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kiritoshi Saaya, Iwasa Takeshi, Araki Kento, Kawabata Yusuke, Taketsugu Tetsuya, Hinokuma Satoshi, Machida Masato	4. 巻 8
2. 論文標題 Supported binary CuOx?Pt catalysts with high activity and thermal stability for the combustion of NH3 as a carbon-free energy source	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 41491 ~ 41498
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8RA07969B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 佐藤 一彦、日隈 聡士
2. 発表標題 固体触媒を用いるアンモニアの選択的酸化反応
3. 学会等名 独立行政法人日本学術振興会 創造機能化学第116委員会 「第1・第2・第3合同分科会」（6月期）（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 日隈 聡士
2. 発表標題 ゼロエミッションを志向したアンモニア燃焼触媒の開発
3. 学会等名 第2回日本表面真空学会若手部会研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 日隈 聡士、今 喜裕、浅川 真澄、佐藤 一彦
2. 発表標題 耐熱性アンモニア燃焼触媒の合成と反応特性解明
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 日隈 聡士、今 喜裕、佐藤 一彦
2. 発表標題 担持触媒のアンモニアリッチ条件の燃焼反応特性
3. 学会等名 第57回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Hinokuma, Saaya Kiritoshi, Yusuke Kawabata, Kento Araki, Masato Machida
2. 発表標題 Catalytic NH3 Combustion Properties of CuOx/3Al2O3 · 2SiO2
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Saaya Kiritoshi, Kento Araki, Satoshi Hinokuma, Masato Machida
2. 発表標題 Catalytic NH3 Combustion over CuOx/3Al2O3 · 2SiO2
3. 学会等名 2018 ENGINEERING WORKSHOP in Kumamoto (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kento Araki, Saaya Kiritoshi, Satoshi Hinokuma, Masato Machida
2. 発表標題 NH3 Combustive Decomposition over Various Supported Catalysts
3. 学会等名 2018 ENGINEERING WORKSHOP in Kumamoto (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 アンモニアによるエネルギー分野への新たな展開	4. 発行年 2020年
2. 出版社 日本セラミックス協会	5. 総ページ数 120
3. 書名 日本セラミックス協会誌2020年4月号	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------