

NH₃ の分解におけるアノード電極触媒の作用メカニズムの解明 Analysis of the Mechanism of the Catalyst on Anode in the Decomposition of NH₃

飯原 順次, 上村 重明, 平岩 千尋, 山口 篤, 真嶋 正利, 斎藤 吉広
Junji Iihara, Shigeaki Uemura, Chihiro Hiraiwa, Atsushi Yamaguchi, Masatoshi Majima, Yoshihiro Saito

住友電気工業(株)
Sumitomo Electric Industries, Ltd.

アンモニアガス分解に用いる触媒能力向上のため、各種ナノ金属とアンモニアガスの高温下での反応を調査した。その結果、触媒の種類によって還元温度が異なること、触媒とアンモニアガスとの反応に起因すると考えられる XAFS スペクトルの変化を捉えることに成功した。

キーワード： NH₃、in-situ XAFS、ガス分解

背景と研究目的：

使用後のアンモニアガスは除害処理を施し大気中に放出する必要がある。高濃度のアンモニア除害システムとして普及しているものは燃焼除害方式等があるが、処理過程で NO_x、CO₂ 放出等の課題がある。当社が開発した燃料電池方式では NO_x、CO₂ を放出することなくアンモニアガスを除害することが可能である。本システムのさらなる効率化のためには、アンモニア分解効率が高い触媒の開発が不可欠である。しかしながら、触媒開発に当たって、除害システムの試作を行うには、時間、費用ともに大きな負担が生じることから、触媒候補材料について、アンモニアの吸着および脱離挙動を in-situ XAFS で調査し、触媒材料選定の指標とする計画である。本課題ではアンモニアガスと各種触媒との in-situ XAFS での反応解析の可能性につき検討を行った。

実験：

測定は SPring-8 BL14B2 にて実施した。測定試料は Fe, Co, Ni, Cu およびこれらの合金粉末を対象とした。例えば、Ni 粉末についてはアルミナ上に担持した Ni ナノ粉末を試料として用いた。In-situ 測定の試料セルには BL14B2 所有の幕張理化学硝子機器製作所製のセルを使用した。標準で用意されている試料ホルダでは自立型の錠剤に試料を成形する必要があったため、内径 8 mm の SUS パイプの試料ホルダを用意し、低圧で粉末を圧縮することで、試料内部までガスを効率的に浸透させる事とした。このため、専用の石英製試料ホルダを作製して使用した。

測定は室温、大気雰囲気下で初期状態を測定、次に 20%アンモニア+窒素混合ガスを流し 20°C/分で 800°C まで昇温・保持、600°C 保持、400°C 保持、室温まで冷却後の各段階での測定を実施した。20%アンモニア+窒素混合ガスについては、あらかじめサンプリングバッグに分取したガスをポンプにより反応セル内に導入した。ガスの流量は 50 ml/分とした。反応セルから排出される残ガスは密閉容器内で純水中に溶解させ除害した。

結果および考察：

紙面の都合もあり、アルミナ上に担持した Ni および Fe ナノ粉末の測定結果を中心に記載する。図 1 に昇温プロセス中の Ni K-XANES を示す。室温では明らかに酸化しているが、昇温が進むに従って還元がすすみ、800°C ではほぼ完全に金属 Ni に還元されていることがわかる。他の試料についても還元温度は異なるもののすべての試料において金属に還元される模様を確認できており、試料内部までアンモニアガスが浸透し反応が進んでいることが確認できた。

図 2 は 800°C に昇温した後、600°C、400°C、室温にて測定した Ni K-XANES の結果である。800°C、600°C の測定結果では谷になっている 8350 eV の領域であるが、400°C、室温となるに従い、盛り上がってきていることがわかる。これと連動して、吸収端が高エネルギー側にシフトすることも確認した。図 1 に現れている酸化物起因のピークは 8346 eV であり、ピーク位置が異なっている。

従って、この変化はアンモニアガスと Ni との反応に起因するものであると考えている。

図3には800°Cに昇温した後、600°C、400°C、室温にて測定した Fe K-XANES の結果である。Ni と同様に昇温時に還元が完了していることは確認済みである。Fe に関しては800°C、600°C、400°C、室温と温度を下げるに従って、7130 eV のピークが立ち上がり、吸収端が高エネルギー側にシフトする様子が観測された。この7130 eV のピークの立ち上がりはNiの降温時の変化に比べて明らかに大きく現れており、Ni に比べて Fe の方がアンモニアガスとの反応がより進んでいることを示している。また、Fe の場合は600°Cにおいても反応による変化が認められているのに対し、Ni ではほとんど認められていない。

以上のように触媒金属によってアンモニアガスとの反応性が大きく異なり、Ni に比べて Fe の方が、反応性が高いこと、高温から反応することが明らかとなった。

今後の課題：

今回の実験により、本法を用いたアンモニアガスと触媒の反応性の違いを評価可能であることを確認した。しかしながら、各温度での反応がガスを流したときのみのものであるか、触媒金属自体が反応により例えば窒化物に変化したものかは確認出来ていない。そのためにはアンモニアでの反応後、不活性ガス雰囲気での測定を行うなどの確認実験が必要と考えられる。

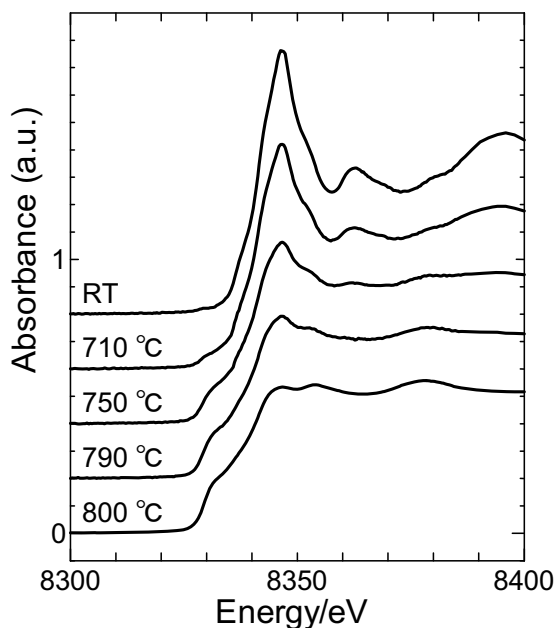


図1. Ni K-XANES のアンモニアガス雰囲気での昇温による還元反応

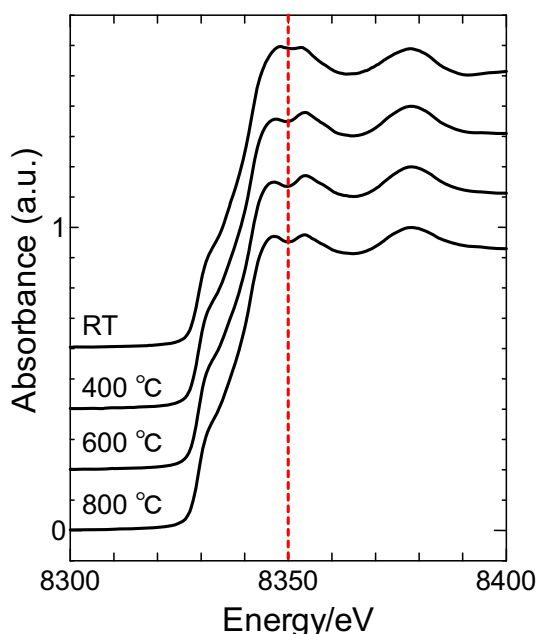


図2. アンモニアガスと Ni の反応に伴う Ni K-XANES 変化

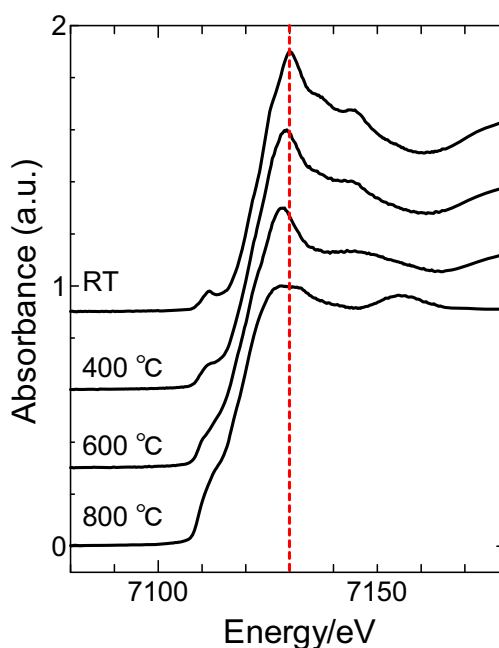


図3. アンモニアガスと Fe の反応に伴う Fe K-XANES 変化