

# 雰囲気制御型 XAFS 法による固体材料の構造変化の解明

(国立研究開発法人産業技術総合研究所) ひのくま さとし  
日隈 聡士

## 1. 緒言

アンモニア(NH<sub>3</sub>)は水素(H<sub>2</sub>)エネルギーキャリアの候補であり、カーボンフリーな石油代替燃料としても注目されている。しかし、NH<sub>3</sub>は燃えにくく燃焼速度が遅い。さらに、熱力学的には無害な窒素(N<sub>2</sub>)の生成が有利であるが、速度的には有害な窒素酸化物(NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O)の生成が有利である。NH<sub>3</sub>燃料を燃焼器へ利用するためには、燃焼生成物が N<sub>2</sub>と水(H<sub>2</sub>O)のみであること、ならびに燃焼開始温度の低下が求められる。これまで高性能な NH<sub>3</sub>燃焼触媒の研究開発に取り組み、酸化銅(CuO<sub>x</sub>)を熱安定性の高いムライト結晶構造体の 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> (3A2S)に担持した触媒が、NH<sub>3</sub>燃焼反応に高活性・高 N<sub>2</sub>選択性・耐熱性を示すことを明らかにした<sup>1)</sup>。今回は固体材料である CuO<sub>x</sub>/3A2S 触媒の雰囲気制御型 XAFS 法による構造変化、ならびに NH<sub>3</sub>燃焼反応機構の解明について発表する。

## 2. 実験

アルコキシド法によって 3A2S を調製後、空气中 1200 °C×5 h 焼成した。6 wt% CuO に相当する Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を含浸後、空气中 600 °C×3 h で焼成して CuO<sub>x</sub>/3A2S を得た。比較試料(担体)はγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(触媒学会 参照触媒 JRC-ALO-8)および SiO<sub>2</sub> (触媒学会 参照触媒 JRC-SIO-10)とした。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(aged)。キャラクタリゼーションには XRD, *operando* XAFS, HAADF-STEM/EDX, N<sub>2</sub>吸着, H<sub>2</sub>-TPR などを使用した。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. 結果と考察

900 °C 熱処理後×100 h の CuO<sub>x</sub>/3A2S(aged)の局所構造を HAADF-STEM/EDX を用いて観察すると、担体の 3A2S 上に数 nm~100 nm の CuO<sub>x</sub>粒子が分散していた。NH<sub>3</sub>燃焼反応の雰囲気制御して CuO<sub>x</sub>/3A2S(aged)と CuO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>(aged)の CuO<sub>x</sub>の局所構造を Cu K-edge *operando* XAFS によっても調べ、Fig.1 にその結果をまとめている。室温(RT)で測定した CuO<sub>x</sub>/3A2S(aged)の XANES プロファイルと EXAFS 振動を標準試料(Cu<sub>2</sub>O, CuO, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)と比較すると、CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に類似していた。HAADF-STEM/EDX で観察された CuO<sub>x</sub>粒子は、3A2S の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の成分と固相反応を引き起こして CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を形成したと考えられる。一方、NH<sub>3</sub>燃焼反応温度 200 °C 以上の CuO<sub>x</sub>/3A2S(aged)の EXAFS

振動も、RT と同様 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に類似していたことから、NH<sub>3</sub>燃焼反応中の CuO<sub>x</sub>粒子は CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に近い配位構造を維持していると考えられる。これに対して、EXAFS 振動と同様に XANES プロファイルも明確な変化は認められなかったが、NH<sub>3</sub>燃焼反応が進行している反応温度 400 °C 以上から僅かに低エネルギー側にシフトし、CuO<sub>x</sub>粒子の還元が進行した(Fig.1 挿入図)。一方、CuO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(aged)は CuO<sub>x</sub>/3A2S(aged)と類似する配位構造変化を示したが、CuO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>(aged)は異なる挙動を示した。CuO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>(aged)の RT および 200 °C のそれぞれのプロファイルは、いずれも CuO に類似していた。しかし、反応温度 400 °C 以上から XANES プロファイルは明確に低エネルギー側にシフトし、600 °C では Cu<sub>2</sub>O に起因する pre-edge が確認された。Linear combination fitting すると Cu<sub>2</sub>O の割合が 25%と算出された。EXAFS 振動も Cu<sub>2</sub>O の EXAFS 振動に類似してきたため、Cu<sub>2</sub>O に近い配位構造に変化していると唆された。すなわち、NH<sub>3</sub>燃焼反応中の SiO<sub>2</sub>上の CuO(Cu<sup>2+</sup>)は、一部 Cu<sub>2</sub>O(Cu<sup>+</sup>)へと還元されていることが明らかとなった。NH<sub>3</sub>燃焼反応機構の解明については発表の際に論じる。

1) S. Hinokuma, S. Kiritoshi, Y. Kawabata, K. Araki, S. Matsuki, T. Sato, M. Machida, *J. Catal.* **2018**, *361*, 267.

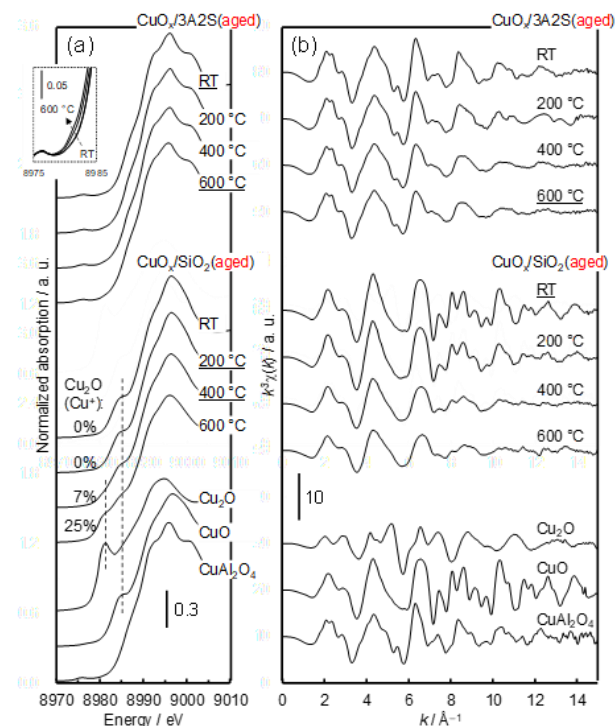


Fig. 1 Cu K-edge (a) normalized XANES spectra and (b) EXAFS oscillations for CuO<sub>x</sub>/3A2S(aged), CuO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>(aged), and these catalysts during NH<sub>3</sub> combustion at reaction temperatures of 200, 400, and 600 °C for 30 min. Reprint permissions have been obtained.<sup>1)</sup>