研究報告書

「ゼロエミッションを実現するアンモニア燃焼触媒の物質設計と応用」

研究タイプ:通常型 研究期間:平成25年11月~平成29年3月 研究者:日隈 聡士

1. 研究のねらい

本研究では、NH₃をカーボンフリーな石油代替燃料として位置づけ、次世代燃焼器へ広く利用 する上で重要となる燃焼触媒の材料設計を確立する。希薄 NH₃-空気混合気を低温から触媒表 面によって反応開始し、安定な気相希薄燃焼状態を誘発するために、高活性と高耐熱性を併せ もつ材料を創出する。Thermal NO_xおよび Fuel NO_xの生成を抑え、N₂と H₂O のみ生成するゼロ エミッションを達成するための貴金属フリーの触媒を設計する。作動状態にある触媒の局所構造 を解析し、触媒作用を詳細に解明するとともに、触媒設計にフィードバックしてさらなる高性能化 を図る。従来には研究例がほとんどない NH₃ 燃焼触媒の基礎から応用に至る系統的な物質設 計の学理を確立して、将来の NH₃ 燃料構想を実現する礎となる知見を創出し、再生可能エネル ギー高度利用社会の実現に貢献する。

2. 研究成果

(1)概要

化石燃料の枯渇や地球温暖化への対策、さらには原子力発電代替をも視野に入れた再生 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。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 法による大規模製造が適用可能な NH₃ は H₂ 密度が高い上、液化が容易である(1 MPa 未満、室温)。

ー方、本研究ではH₂エネルギーキャリアであるNH₃の燃料としての高い可能性に注目した。 NH₃は燃焼熱380 kJ·mol⁻¹の可燃性ガスで、ガソリンや軽油等の代替燃料として自動車、航空 機、船舶、火力発電や製鉄所等、内燃・外燃機関で幅広く利用できる。NH₃燃焼によって生成 するThermal NO_x濃度はガソリン燃料燃焼によって生成する濃度とほぼ等しい。一方、短所とし ては Fuel NO_xを生成する危険性が高く、燃焼性ならびに燃焼速度が低い点が挙げられる。

以上の欠点を補い、NH₃のクリーン燃料としての可能性を高めるために触媒燃焼法の適用 を着想した。触媒燃焼とは予混合した燃料-空気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気相希薄燃焼状態を言い、体積燃焼速度を高め、NO_x生成を劇的に低減 する画期的な技術として天然ガス燃料等を対象に 1990 年代までに活発に研究された。しかし ながら、NH₃燃料に対する研究例は皆無であり、触媒設計には基礎的知見の集積が望まれ る。特に Thermal NO_x濃度は低くても、Fuel NO_xを生成するリスクがあるため、これを回避する 触媒設計が強く求められる。本研究では、これまでの触媒設計に関する知見と技術を総動員し [5. 論文 1..2.参照]、新しい発想を取り入れて高性能な NH₃燃焼触媒の材料設計に挑戦する。 以上より本研究で開発する燃焼触媒の目標性能を『NH₃燃焼開始温度: 200 ℃以下』、

『N₂O·NO 選択率: 2%以下』『耐久性·耐熱性: 900 ℃×500 h 処理後も性能維持』とした。



(2)詳細

研究テーマA『遷移金属酸化物の NH₃触媒燃焼特性評価』

NH₃の低温燃焼とNO_xおよびN₂Oの生成抑制に有効な遷移金属酸化物を探索した。金属酸化物のNH₃触媒燃焼特性は、固定床流通反応装置を用いて昇温法で測定した(10 °C·min⁻¹, 1.0%NH₃, 0~18%O₂, He balance, 0.1 MPa, W/F = 5.0×10^{-4} g·min·cm⁻³)。酸素過剰率は $\lambda = (p_{O_2}/p_{NH_3})_{exp}/(p_{O_2}/p_{NH_3})_{stoichiom}$ で表した。

量論比(λ = 1)における触媒を用いない NH₃ 燃焼反応は、約 500 °Cから開始したが、モデル 触媒の Pt/Al₂O₃を用いると約 270 °Cから反応が開始した。主な遷移金属酸化物の NH₃ 燃焼活 性を Pt/Al₂O₃ と比較すると、Ag₂O > MnO₂ > Co₃O₄ > Pt/Al₂O₃ > CuO > Fe₂O₃ ≈ V₂O₅ > NiO の 序列を示した。得られた NH₃転化率が 10%に達する温度(T₁₀)を、金属酸化物(M_xO_y)から酸素(O) を 1mol 放出する際のエンタルピー変化(ΔH °: M_xO_y → M_xO_{y-1} + 1/2O₂)に対してプロットした (図 1)。その結果、高活性を示した金属酸化物ほど ΔH ° は低い傾向にあったことから、NH₃ 燃

焼活性は金属-酸素間結合強度に依 存すると推定される。すなわち、NH₃ 触 媒燃焼は CH₄ 燃焼と同様、Mars-van Krevelen 機構として進行する可能性が 示唆される。酸素過剰条件(λ = 24)に おいても、類似の相関が認められた。

一方、生成物選択性については、金 属酸化物と Pt/Al₂O₃ 触媒のいずれの 場合でも、熱力学的予測(N₂ 生成反応) に反して NO の生成が認められた。し かしながら、酸化銅(CuO_x)の NO 選択 率は金属酸化物の中で最も低い値を 示した[5. 論文 3.参照]。



<u>研究テーマ B『CuOx/10Al2O3·2B2O3(10A2B)触媒の開発』</u>

高 N₂ 選択性を示した CuO_xに着目し、種々の担体に担持した CuO_xの NH₃触媒燃焼(λ= 2) の活性および生成物選択性を系統的に調べたところ、ホウ酸塩(10Al₂O₃・2B₂O₃ = 10A2B)担持 CuO_x触媒が他の担持触媒に比べて、高活性と高 N₂ 選択性を示すことを見出した。そこで耐熱

性を調べるため、空気中 900 ℃ × 100 h 処 理 後(aged)の CuO_x/10A2B の局所構造と NH₃ 触媒燃焼特性を検討した。

図 2 に CuO_x/10A2B(aged)の HAADF-STEM/EDX 像を示す。結 晶性の高い約 50 nm の 10A2B 上 に数 nm のクラスター状粒子が高 分散しており、EDX 分析よりその



白矢印で示す箇所の HAADF-STEM 像.



組成は Cu を含んでいると推定された。XRD および XAFS による構造解析結果を考慮すると、 調製後の CuO が熱処理によって 10A2B と固相反応を引き起こし、CuAl₂O₄を形成する過程で 分散・析出したと推察される。同様な粒子は CuO_x/Al₂O₃(aged)でも認められたが、 CuO_x/10A2B(aged)ではこの他 20 nm 以上に凝集した CuO_x粒子も確認された。

表1に担体と熱処理前後の担持触媒の触媒特性をまとめて示す。Cu 粒子が微細なほど T₁₀ が低い傾向が認められ、高分散 CuO_xが NH₃ 低温燃焼に有効であり、配位不飽和(*cus*)となるた め Cu²⁺の割合が減少したと考えられる。高 N₂ 選択率を示した熱処理前後の CuO_x/10A2B は、 Al₂O₃に比べて NH₃ 吸着量が多いのに対して、NO および CO₂ 吸着量は低い値を示した。

表1担体と熱処理前後の担持触媒の触媒特性

Catalyst	Phase	T ₁₀	T ₉₀	Selectivity at $T_{90}^{a} / \%$			S _{BET}	Reduction temperature	Cu dispersion	Cu n particle	Cu ²⁺ /Cu	Desorbed gas ^e / mmol·m ⁻²		
5		a / $^{\circ}\mathrm{C}$	a∕°C	N_2	N ₂ O	NO	/ m ² ·g ⁻¹	¹ / ℃	c / %	size ^c / nm	d / %	NH ₃	NO	CO_2
10A2B	10A2B	575	819	91	<1	9	78	_	-	-	-	1.5	0.044	0.10
CuO _x /10A2B	CuO/10A2B	307	474	97	2	1	77	210	27	3.9	55	2.1	0.025	0.07
CuO _x /10A2B(aged)	CuAl ₂ O ₄ /10A2B	325	536	96	3	1	56	215	11	9.7	66	1.3	0.015	0.09
Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	536	818	78	<1	22	173	-	-	-	-	1.1	0.054	0.38
CuO _x /Al ₂ O ₃	CuAl ₂ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃	303	476	92	6	2	149	185	43	2.4	34	1.3	0.050	0.27
$CuO_x/Al_2O_3(aged)$	$CuAl_2O_4/\alpha, \gamma-Al_2O_3$	295	450	91	8	1	102	155	56	1.8	37	0.4	0.063	0.11
^a NH。転化率が1	0%お上び 90%に	幸す 2	い温度	Ŧ	^b H	TPR	上しっ	おめた 還元	温度 0	H _o -TPR	トリポオ	1-1	பெற	分数

度と粒子径. ^d Cu 2p XPS より求めた酸化状態. ^e NH₃, NO および CO₂-TPD より求めた脱離量.

NH₃-NO-O₂反応特性についても調べたところ、熱処理前後の 10A2B がより幅広い温度域で 高い NO 転化率を示した。これは NH₃燃焼の過程で、NH₃酸化によって生成する NO が NH₃と さらに反応することで高い N₂選択率を達成することを示唆する。

ー方、N₂O 生成過程については、NH₃酸化反応や NH₃-NO 反応において、N₂O は NH(imide) と NO との反応より生成するとこれまで報告されている。in-situ FT-IR を用いて触媒上の NH₃ の吸着形態を調べると、CuO_x/Al₂O₃では NH の存在が認められたが、CuO_x/10A2B では認めら れなかったことから N₂O の生成挙動と一致した。

以上の結果より、担持 CuO_x 触媒の NH₃ 触媒燃 焼の反応機構は図 3 のように推定される。CuO_x が微細なほど低温燃焼活性が認められたことか ら、高分散状態の CuO_x (*cus* Cu)が NH₃ 低温燃焼 に有効であると考えられる。NH₃ 燃焼の際に NOを 副生するが、未燃の NH₃ とさらに反応することで N₂ へ還元される。CuO_x/10A2B の場合、高い NH₃ 吸着能と活性な Cu²⁺によって NH₃-NO 反応を促進 して高 N₂ 選択性を達成する。これに対して



CuO_x/Al₂O₃の場合、NH₃の解離吸着によって生成したNHとNOの反応によってN₂Oを生成すると推定される。

本テーマBで開発した CuO_x/10A2Bの触媒性能は、『NH₃ 燃焼開始温度(T₁₀): 307 °C』、『T₉₀ における N₂O·NO 選択率: 2%·1%』、『耐久性·耐熱性: 900 °C × 500 h 処理後も性能維持』である [5. 論文 4.,特許 1.参照]。



研究テーマ C 『CuO_x/Ag/Al₂O₃触媒の開発』

Al2O3 系担体に担持した CuOxが高 N2選択性、Ag が高活性を示すことを明らかにしたため、 NH3低温燃焼と高 N2選択性の両立を目的として CuOx/Ag/Al2O3を調製し、その NH3触媒燃焼 特性を評価した。 (b)

Agを先に逐次含浸した CuO_x/Ag/Al₂O₃につ いて、HAADF-STEM/EDX 観察した(図 4)。調 製後の触媒では CuOxとAg は近接して担体全 体に高分散しており、Ag の平均粒子径は 3.2 ± 1.0 nm となった。一方、 CuO_x/Ag/Al₂O₃(aged)では、Agは10 nm以上に 粒子成長し、近接しているCuOxとAgの割合は 減少した。

調製後の CuO_x/Ag/Al₂O₃は、CuO_x/Al₂O₃よ り高活性を示したが、Ag/Al₂O₃よりは低活性と なった。一方、熱処理後では SBET の著しい低 た HAADF 像.

下とAg 粒子成長のため活性劣化した。NH3燃焼活性とXAFSより求めた Ag-Ag の配位数の相 関について着目すると、高活性を示した触媒ほど配位数は低い傾向にあった。すなわち、高分 散な Ag が NH3 低温燃焼を促進すると推察される。中でも、CuO_{*}/Ag/Al2O3 が高活性(T10:

212 ℃)と高 N2 選択性(98%) を両立した。

図 5 に調製後の触媒に ついて、N₂, N₂O および NO 選択率の反応温度依存性 を示す。CuO_x/Ag/Al₂O₃の NH3 転化率曲線は、 CuO_x/Al₂O₃より低温側にシ フトし、Ag/Al₂O₃に類似して いる。CuO_x/Al₂O₃ および

Ag/Al₂O₃はNH₃燃焼が完結

CuO_x/Al₂O₃ CuO_x/Ag/Al₂O₃ Ag/Al₂O₃ 1.0 mm m NH NH 0.8 0.6 afi as-prepared 900 °C 0.4 0.2 N₂O mm 0.0 0 300 600 900 300 600 900 300 600 900 Temperature / °C Temperature / °C Temperature / °C 図 5 熱処理前後の担持触媒の NH3 触媒燃焼反応特性.反応条件: 1.0%

NH₃, 1.5% O₂, $\lambda = 2$, He balance, W/F = 5.0 × 10⁻⁴ g·min·cm⁻³.

する温度以上でNOが生成するが、CuO_x/Ag/Al2O3はNH3燃焼完結後もNO生成を抑制し、高 N,選択性を示した。このような特性は 900 ℃熱処理後と物理混合触媒で認められなかったこと から、高い №選択性を達成するためには CuO_xと Ag は近接して担体全体に高分散している必 要があると推察された。

本テーマ C で開発した CuO_x/Ag/Al₂O₃の触媒性能は、『NH₃燃焼開始温度(T₁₀): 212 ℃』、 『T‰における №O·NO 選択率: 2%·1%以下』、『耐久性·耐熱性: 800 °C×100 h 処理後も性能維 持』である。

以上のように本研究によって、ゼロエミッションを実現するために必要な物質設計指針を得 ることができ、その指針に従って触媒を最適化できれば更に高性能なNHa燃焼触媒を創出でき ると考えられる[5. 論文 5.,特許 2.参照]。





図 4 CuO_x/Ag/Al₂O₃の(a) HAADF 像, (b) EDX 像(青: AI-K, 緑: Cu-L, 黄: Ag-L)と(c)高倍率で観察し



3. 今後の展開

これまで得られてきたゼロエミッションを実現するための物質設計指針に基づき、今後も高性 能な NH₃ 燃焼触媒の開発を進める。触媒成分としては CuO_xを基軸として、第二成分に Ag 等の 添加と組成比の最適化を図り、特異な相乗効果を発現させる。担体成分としては Al₂O₃ をベース に酸性質を高めるために有効な複合酸化物を適用し、その高比表面積・多孔化を検討する。

一方、開発した触媒の応用については、従来型のマイクロガスタービンだけでなく、特許を取 得した『NH₃燃焼熱を利用した NH₃分解 H₂製造法』への用途を提案した。今後、実用化するため に燃焼分野の研究者を含む産学連携によって触媒燃焼器の開発に向けた研究に着手し、世界 を先導する画期的なエネルギー技術として展開する。特に JST 主体の『新技術説明会』や『マッ チングプランナー』等を通して、積極的に共同研究に繋げる。

加えて、H₂Oを含まないNH₃の触媒燃焼のみならず、H₂O に溶解させたNH₃エネルギーキャリ アを想定した触媒燃焼反応についても着手する。また、NH₃燃料電池等からの排出が想定され る slip NH₃酸化(浄化)触媒へ応用についても検討する。

以上のように本研究で得られた成果は、燃料用途としてのNH₃利用だけでなく本領域の戦略目 標である『エネルギーキャリア(NH₃)の利用のための革新的基盤技術の創出』に貢献するものと なり、今後も基礎から応用に至る一貫した研究を進める。

4. 評価

(1)自己評価

(研究者)

研究目的の達成状況:本研究で掲げた目標性能の『NH₃ 燃焼開始温度: 200 ℃以下』、 『N₂O·NO 選択率: 2%以下』、『耐久性・耐熱性: 900 ℃×500 h 処理後も性能維持する』を概ね 満足する新規 NH₃ 燃焼触媒の創出に成功したと考える。課題は残されているが、本研究でゼ ロエミッションを実現するために必要な物質設計指針を得ることができ、その指針に従って触 媒を最適化すれば更に高性能な NH₃ 燃焼触媒を創出できると考えられる。

研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況):研究費は NH。触媒燃焼反応特性を 評価するために必要なガス分析器を中心に執行した。複数の反応特性評価システムを構築 することにより、研究の進度を高めることができた。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む):本研究で得られた成果は、燃料用途としての NH₃利用だけでなく、本領域の戦略目標である『エネルギーキャリア(NH₃)の利用のための革新的基盤技術の創出』に貢献するものとなった。今後も基礎から応用に至る一貫した研究を進め、先進諸国に共通する最重要課題である再生可能エネル ギー高度利用社会への構築向けて本研究を進める。

(2)研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での 評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究ではエネルギーキャリアとして注目される NH3の燃料としての高い可能性に注目し、 クリーンな燃焼の可能性を高めるために触媒燃焼法の適用を着想した。これまでアンモニア 燃焼触媒に関する研究例が少ない中、本研究では高性能な NH3燃焼触媒の材料設計指針を



明らかにした。燃焼触媒の開発を低温での NH₃ 燃焼開始、低 N₂O·NO 生成量、耐久性・耐熱 性という視点から評価した。数種の遷移金属酸化物触媒では貴金属より高い NH₃ 燃焼活性を 示すことが見出された。また酸化銅(CuO_x)が低い NO 選択率を示したことから、種々の担体に 担持した CuO_x の NH₃ 触媒燃焼(空燃比 $\lambda = 2$)の活性および生成物選択性を系統的に調べたと ころ、ホウ酸塩(10Al₂O₃·2B₂O₃ = 10A2B)担持 CuO_x 触媒が他の担持触媒に比べて、高活性と 高 N₂ 選択性を示すことを見出した。CuO_x/10A2B の触媒性能は、NH₃ 燃焼開始温度、低い N₂O 及び NO 生成量、十分な耐熱性という点で優れていた。さらに高い触媒性能を有する CuO_x/Ag/Al₂O₃ を開発した。以上のように本研究によって、ゼロエミッションを実現するために 必要な物質設計指針を得ることができ、さらに高性能な NH₃ 燃焼触媒の活性の要因を明確に した点は重要である。

- 5. 主な研究成果リスト
 - (1)論文(原著論文)発表
 - <u>Satoshi Hinokuma</u>, Hayato Kogami, Noriko Yamashita, Yasuo Katsuhara, Keita Ikeue, Masato Machida Subnano-particle Ce catalyst prepared by pulsed arc-plasma process *Catalysis Communications*, Vol. 54, 81–85 (2014).
 - <u>Satoshi Hinokuma</u>, Noriko Yamashita, Yasuo Katsuhara, Hayato Kogamia, Masato Machida CO oxidation activity of thermally stable Fe—Cu/CeO₂ catalysts prepared by dual-mode arc-plasma process

Catalysis Science & Technology, Vol. 5, 3945–3952 (2015) Inside Front Cover.

 <u>Satoshi Hinokuma</u>, Hiroki Shimanoe, Shun Matsuki, Michihisa Kawano, Yusuke Kawabata, Masato Machida Catalytic Activity and Selectivities of Metal Oxides and Pt/Al₂O₃ for NH₃ Combustion

Chemistry Letters, Vol. 45, 179–181 (2016).

 <u>Satoshi Hinokuma</u>, Shun Matsuki, Yusuke Kawabata, Hiroki Shimanoe, Saaya Kiritoshi, Machida Masato

Copper Oxides Supported on Aluminium Oxide Borates for Catalytic Ammonia Combustion *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, 24734–24742 (2016).

 <u>Satoshi Hinokuma</u>, Yusuke Kawabata, Shun Matsuki, Hiroki Shimanoe, Saaya Kiritoshi, Masato Machida Local Structures and Catalytic Ammonia Combustion Properties of Copper Oxides and

Silver Supported on Aluminum Oxides

The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 121, 4188-4196 (2017).

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件

1. 発明者: <u>日隈 聡士</u>, 町田 正人



発明の名称:アンモニア燃焼触媒の製造方法、及びアンモニア触媒燃焼によって生成する 熱の利用方法 出 願 人:熊本大学

出 願 日: 2015/8/6 出 願 番 号: 特願 2015-156425

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

<招待講演>

発表者: <u>日隈 聡士</u>
題目: 資源およびエネルギー問題を解決する高分散担持金属触媒の物質設計
学会名: 第4回九州若手セラミックフォーラム&第44回窯業基礎九州懇話会
発表日: 2014/9

2.

- 発 表 者:<u>Satoshi Hinokuma</u>
- 題 目:Ammonia as a Green and Sustainable Fuel
- 学 会 名: WPI-I²CNER-EnMaCh, Joint International Symposium,
- 発表日: 2016/2

く受賞>

1.

- 受 賞 名: XAFS 夏の学校 2015 ポスター賞
- 受 賞 者: 吉田 右, 狩野 旬, 押目 典宏, <u>日隈 聡士</u>, 加藤 和男, 新田 清文, 水牧 仁一朗, 池田 直, 藤井 達生, 大久保 智子, 上田 剛慈
- 題 目: 強誘電体と接合した金属微粒子の局所構造解析
- 受賞日:2015/9

2.

- 受 賞 名: 熊本大学 研究活動表彰
- 受賞者: 日隈 聡士
- 題 目: ゼロエミッションを実現するアンモニア燃焼触媒の物質設計と応用
- 受賞日: 2015/11, 2016/11

3.

受 賞 名:第117回触媒討論会 触媒学会優秀ポスター発表賞
受 賞 者:川畑 悠介,松木 駿,島ノ江 明生,<u>日隈 聡士</u>,町田 正人
題 目:10Al₂O₃·2B₂O₃担持酸化銅の局所構造とアンモニア触媒燃焼特性
受 賞 日:2016/3

4.

受 賞 名: 2016 Joint RCBJSF-IWRF conference, Young Scientist Award 受 賞 者: Tasuku Yoshida, Jun Kano, Norihiro Oshime, <u>Satoshi Hinokuma</u>, Yusuke Tamenori, Kazuo Kato, Kiyofumi Nitta, Masaichiro Mizumaki, Naoshi Ikeda, Tatsuo Fujii, Tomoko Okubo, Takeji Ueda



題 目: Valence Anomaly of Palladium Oxide Particles on BaTiO₃ 受 賞 日: 2016/6

5.

受 賞 名: The 55th Symposium on Basic Science of Ceramics, Best Presentation Award

受賞者: <u>Satoshi Hinokuma</u>

題 目: Local structures and catalytic ammonia combustion properties of copper oxides supported on aluminium oxide borates

受賞日: 2017/1

く著作物>

1.

著者:<u>日隈 聡士</u>

- 題 目: アークプラズマ法を用いる高分散担持触媒の設計
- 雜 誌 名: Catalysts & Catalysis, Vol. 58, No. 3, 127-130 (2016).

2.

著 者:日隈 聡士

題 目: 高窒素選択性を示すアンモニア燃焼触媒の開発

雜 誌 名: 化学工業 6 月号, Vol. 67, 28-34 (2016).

