

メタン分解における炭素触媒のラマン分光分析

Raman Spectroscopic Analysis of Carbon Catalysts for Thermal Catalytic

Decomposition of Methane

豊橋技術科学大学¹, 東邦冷熱², あいち産業科学技術総合センター³ ○宮本 大¹, 梅田 良人²,濱口 裕昭³, 鈴木 正史³, 針谷 達¹, 谷本 壮¹, 滝川 浩史¹, 須田 善行¹Toyohashi Univ. of Technol.¹, Toho Cryogenics Co., Ltd.², Aichi Center for Industry and ScienceTechnology³, ○Dai Miyamoto¹, Yoshito Umeda², Hiroaki Hamaguchi³, Masashi Suzuki³, ToruHarigai¹, Tsuyoshi Tanimoto¹, Hirofumi Takikawa¹, Yoshiyuki Suda¹

E-mail: suda@ee.tut.ac.jp

1. 目的

水素は高効率な利用が可能でクリーンなエネルギー源として注目されている。水素製造法の中でも、メタン分解法は反応生成物が水素と固体の炭素のみのため、CO₂フリーな水素製造技術として重要である⁽¹⁾。メタン分解法の触媒として、高温や不純物への耐性があり、低コストである炭素材料の利用が研究されている。これまでに、反応初期におけるメタンの分解速度が触媒の表面積と関連があること、活性炭やカーボンブラックなどの炭素材料が高い活性を持つ触媒であることが報告されている⁽²⁾。しかし、これらの触媒には反応により生成された炭素（生成炭素）が触媒表面に堆積することで活性が低下する問題がある。また、触媒構造と生成炭素の構造の関連性については報告が少ない。

そこで本研究では、構造の異なる4種類の炭素材料を用いてメタン分解を行い、ラマン分光分析によって触媒構造を調べた。さらに、触媒構造と生成炭素の活性の関連性について調査検討した。

2. 実験

活性炭（AC）、メソポーラスカーボン（MC）、カーボンブラック（CB）、カーボナノファイバー（CNF）の炭素材料を触媒とした。内径φ40 mmの横型固定床反応装置を用い、石英ウールにより触媒を固定した。触媒重量1.7 g、空間速度（装置内を通過する1時間あたりのガス量を、装置内の触媒の体積で除したもの）360 h⁻¹、反応温度1073-1173 K、生成ガスは水素検知器とガスクロマトグラフィによって分析した。また、実験後の生成炭素について、ラマン分光分析を実施した。(1)式にメタン転化率（Methane conversion ratio）を示す。

$$\text{Methane conversion ratio} = \frac{\text{Produced H}_2 \text{ concentration}}{2 - \text{Produced H}_2 \text{ concentration}} \quad (1)$$

3. 結果および考察

ほぼ全ての触媒は初期に最も高いメタン転化率を示

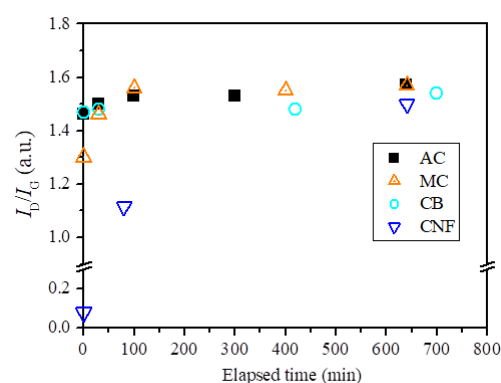


Fig. 1. Time variation of spectral parameters of Raman spectra at $T = 1173 \text{ K}$ and $SV = 360 \text{ h}^{-1}$

し、時間経過によって約25%で一定となった。

また、ラマン分光分析によって得られた生成炭素のスペクトルから、時間経過による I_D/I_G の変化を調査した。各触媒の I_D/I_G の時間変化を Fig. 1 に示す。 I_D/I_G はラマンスペクトルから得られた D バンド (1350 cm⁻¹) と G バンド (1580 cm⁻¹) のピーク強度比であり、炭素材料の黒鉛化度の評価に用いられる⁽³⁾。600 min 経過後、各触媒の生成炭素の I_D/I_G を測定した結果、触媒の構造によらず I_D/I_G が約 1.55 となることが確認された。よって、生成炭素は炭素材料の構造に関係なく一定の活性を示し、同質の炭素であると考えられる。また、初期のメタン転化率が高い触媒ほど 60 min 程度までは I_D/I_G も高い値を示したことから、 I_D/I_G は触媒の初期活性に関連したパラメータであると考えられる。

謝辞 本研究の一部は、知の拠点あいち重点研究プロジェクトの「近未来水素エネルギー社会形成技術開発プロジェクト」の委託研究事業として実施した。

文 献

- (1) Lee Eun Kyoung, et al, Carbon., 42, 12-13, 2641-48 (2004)
- (2) N. Muradov, et al, Catalysis Today., 101-103, 225 (2005)
- (3) L. Malard, et al, Physics Reports., 473, 51 (2009)