

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：50104

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13766

研究課題名(和文)メタン分解触媒を経由する新規な高機能水素貯蔵材料の作成

研究課題名(英文)Development of newly high hydrogen storage material via methane decomposition catalyst working

研究代表者

宮越 昭彦 (Miyakoshi, Akihiko)

旭川工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：10249724

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はマイクロ波加熱と触媒を組み合わせた反応器を用いて、メタン分解プロセスの開発に取り組んできた。今回は触媒プロセス開発において次の点に焦点を絞った。1) 触媒反応条件における、マイクロ波加熱条件の確立、2) 長時間稼働における触媒活性劣化要因の見極め、3) メタン以外の低級炭化水素を適用する場合の特性、4) 省エネルギー型触媒の開発。

上記に加え、炭素材の視点から検討した。とくにニッケル包含ナノオニオン(Ni-CNO)の精製法の開発と水素貯蔵性能そして燃料電池電極の性能示準である酸化還元反応電位の評価を行った。さらにNi-CNOの形成機構について炭素侵入型固溶体の形成原理に基づき検証した。

研究成果の概要(英文)：We have addressed as follows; First, by two operating modes for the reaction, one for the fixed catalyst temperature and the other of electric power on microwave occurrence, Secondary, for finding of the factor to deterioration in the reaction, The third, for application towards C2 and C3 hydrocarbons, The fourth, for improvement of the catalys to work with small energy supply. Besides, we investigated that the carbon-based particles included the nickel-carbon nano-onions (Ni-CNO), which consisted of multiwalled graphene covered nickel, possessed unique properties. We developed the separation and purification procedure and observed oxygen reduction reaction (ORR) performances. As a result, the onset potentials for ORR at the purified Ni-CNO were good and closed to at Pt/C electrode. Due to the evidence for the mechanism of Ni-CNO formation on the basis of interstitial solid solution theory, the relationship between the carbon dissolved energy and the catalytic activity was discussed.

研究分野：触媒化学

キーワード：メタン直接分解 マイクロ波加熱 カーボンナノオニオン 水素貯蔵材 炭素バリューチェーン 省エネルギー型触媒

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 現在、世界的に水素利用社会の実現に向けて様々な水素製造法が模索されている。とくにメタン等の低級炭化水素からの製造では水蒸気改質法が主体となっている。しかし、水蒸気改質法はCOやCO<sub>2</sub>を副生するために、燃料電池電極への被毒や、温室効果ガスの排出量を増加させる懸念がある。日本政府は2040年を目標にCO<sub>2</sub>フリーな水素製造法の確立を目指している。

(2) 水素利用社会においては、水素貯蔵も課題であり、水素貯蔵媒体の開発が鍵を握る。現在のところ、高圧ボンベに貯蔵する方法や、メチルシクロヘキサンやアンモニアを水素キャリアーとして化学構造内に水素を含有させる方法、そして水素吸蔵合金による方法が実用技術として検討されている。一時期はカーボンナノチューブ(CNT)等特殊形態を有する炭素体に水素を貯蔵させる試みがあったが、未だ実用レベルの性能は見出されていない。炭素材料における世界の研究者が意識する水素貯蔵性能値は、米国エネルギー省(DOE)が定めた5.5wt.%であり、共通目標になっている。

(3) 我々は研究開始当時の状況として、( ) 金属ニッケルとHZSM-5系ゼオライト、炭化モリブデン(以上メタン分解成分)の混合物と、炭化ケイ素をマイクロ波発熱材(サセプター)とした複合触媒(Ni-HZSM-5-Mo<sub>2</sub>C-SiC)が、マイクロ波加熱-メタン直接分解に有効であり、COやCO<sub>2</sub>をほとんど副生しないことを見出した。さらには、( )メタン分解反応中に生成する炭素成分が、ニッケル粒子を核として、その周囲に球状グラファイトが200~500層重なるタマネギ様構造体(Ni包含多層カーボンオニオン: Ni-CNO)であることを見出した。

上記発見により、本研究の開始当初は、「メタンの直接的な水素製造法」としての可能性と、Ni-CNOの特殊性を活かした「機能性炭素材料の応用と量産技術の開発」の可能性があった。特に炭素材料の応用では次のように想定した。

高導電性を活かした燃料電池等の炭素電極材としての利用、水素の吸蔵能と収容能を併せ持つ水素貯蔵媒体としての利用。

(4) 上記検証実験の結果如何により、本研究の技術は、メタン分解による水素製造を経て、メタン分解で得られる炭素を炭素材料として2次利用が可能になる。これは、世界に先がけてのバリューチェーン(価値の連続化)研究の代表例のひとつとして発展し得ることが期待された。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究はマイクロ波加熱技術と触媒技術を組み合わせた反応プロセスによりメタン

を直接的に分解する方法を開発する。特に省エネルギーの観点から、少ないマイクロ波発振エネルギー(電力値)で高い水素製造効率を実現するような触媒反応系を確立させる。

(2) Ni-CNO やそれと同じ原理で得られる金属-炭素複合体について、電極材としての性能評価と、水素貯蔵材としての性能評価を実施し、既存材料との差別化を図るとともに、量産化や高品位化(触媒原料との分離・精製の確立含む)手法を確立する。

(3) 上記(1)と(2)の目的を達成させるにはメタン分解反応時に生成するNi-CNOの形成機構を明確にし、触媒機能向上のための要因(炭素固定化の原理やマイクロ波吸収・発熱性の原理等)と、Ni-CNOの品位向上(緻密でかつ乱れ構造の少ない多層フラレン構造体の構築)につながる要因を具体化させることが鍵となる。

## 3. 研究の方法

(1) 「高純度水素製造法の開発」に関しては、次の観点を中心に検証を進めた。マイクロ波加熱運転モード(触媒層温度固定モードかマイクロ波発振電力一定モードか)の検討、触媒耐久性の向上策(活性劣化原因の見極め)、メタン以外の低級炭化水素(エチレン、プロパン)の適用性検討、低出力(MW発振)で高活性を示す触媒系の探索と評価。

(2) 「機能性炭素材料の開発と応用」に関しては、次の点から検証を進めた。機能性炭素を評価・応用するにあたり、純品が必要である。そのための触媒原料とメタン分解炭素(Ni-CNO)の分離・精製の開発、電極材料用途として酸化還元挙動(ORR特性)測定と評価、水素吸蔵材用途として水素の吸蔵量測定と水素吸脱着能に関する温度依存性の評価。

(3) 「Ni-CNOの形成機構の解明とメタン分解反応との関連性」に関しては、上記(1)と(2)の検証実験の結果に基づき、Ni金属のメタン分解炭素の固定化作用と、Ni-CNOが有するマイクロ波吸収特性と熱伝播性(メタン分解触媒成分への熱供給体としての作用)の両面で検討した。

## 4. 研究成果

(1) 「水素製造プロセス開発」に関する成果  
触媒およびマイクロ波運転モードの検討：  
図1にマイクロ波(MW)加熱-触媒反応装置の概要(上段)とNi-HZSM-5-Mo<sub>2</sub>C-SiC触媒におけるメタン分解機構模式図(下段)を示した。メタン分解反応は、以下のように進行すると考えている。( )原料メタンはHZSM-5に存在する酸性サイトにより、C-H結合が切断されて水素が生成すると共に、残った炭素成分は、原子状炭素に近い性状で二

ツケル粒子に取り込まれる。 )ニッケル粒子は個々に侵入型固溶体の機構で炭素体をニッケル粒子格子内の固溶限界まで溶解させ、 )固溶限以降は、逐次的にニッケル粒子の外表面に球状炭素(6員環層)を形成させる。これをNi-CNOの生成機構としている。Ni金属はCNOとして他の触媒活性サイトへの炭素質付着を抑制する他、Ni-CNOがSiCよりもMW吸収性が高いことから、マイクロ波の吸収と赤外線(熱線)への転換を促し、その周囲にある触媒成分に熱エネルギーを伝播する役割を担う。即ち、Ni-CNOは、炭素固定化機能によりコーク劣化を抑制するとともに、メタン分解反応に必要な熱エネルギーの供給媒体としての役割を担う。

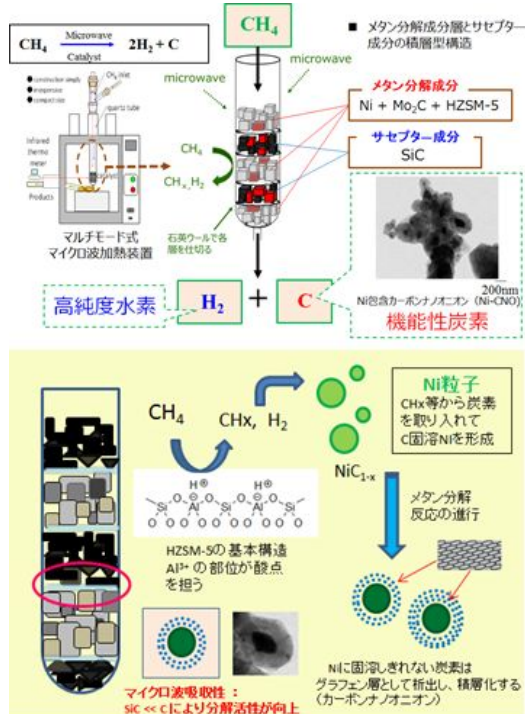


図1 MW加熱反応器とメタン分解機構

新触媒の探索として HZSM-5 以外のゼオライトを適用(表1に特性値を記載)してメタン分解を試みた。結果を図2に示す。また、同時にマイクロ波加熱の方式(モード)についても検討した。図2において、上から2つのグラフは、触媒層を450W一定に維持させたモードでの水素収率とマイクロ波出力値の経時データである。下から2つのグラフは、マイクロ波出力を450W一定に維持させたモードでの水素収率と触媒層温度データとなる。これら検証により、次の事が判明した。 )HZSM-5以外のゼオライトにおいてもメタン分解が可能である。 )触媒層温度を一定維持させる方式よりもマイクロ波出力を一定にした方が、水素収率の経時変化に対してゼオライト種の違いが表れ易い。マイクロ波出力一定モードにおいて、比較的小細孔径を有するフェリエライトやモルデナイト、細孔形状的に貫通性が低いY型で、メタン反応初期から触媒層温度が高く、水素収率も高い

表1 メタン分解実験に供したゼオライト

	ZSM-5	フェリエライト	モルデナイト	β型	Y型
比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	510	260	400	580	670
Si/Al比	27	18	18	18	25

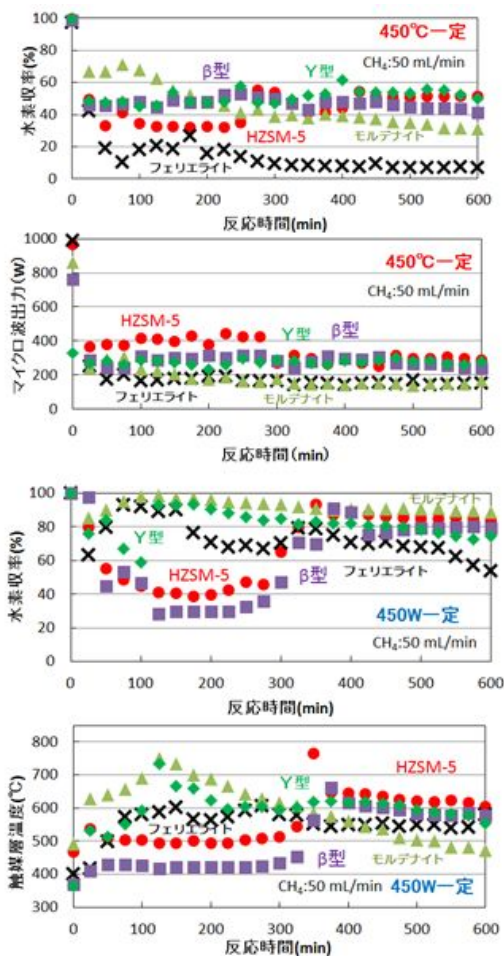


図2 各種ゼオライトを適用し、異なる運転モードでのメタン分解試験結果(上2つが450W一定条件の水素収率とマイクロ波出力値、下から2つが450W一定条件のデータ)

傾向が確認された。これはゼオライトの細孔形状とCNOの形成速度の間に相関性があると想定して検証を進めている。

#### 触媒耐久性の検討:

図3にNi-HZSM-5-Mo<sub>2</sub>C-SiC触媒におけるメタン分解の耐久性(450W固定モード, CH<sub>4</sub>流速:50 mL/min)を調べた結果を示す。反応時間2000分(33時間)程度では水素収率は安定であるが、それ以降徐々に低下した。4800分(80時間)時点では水素収率が10 mol%以下となり、反応器出口からの生成ガス流速が著しく低減した。また、1500分(25時間)と80時間の反応時点で、メタン分解炭素を採取し、走査型電子顕微鏡(SEM)観察とラマン分光分析を試みた。これら結果も図3に記載した。

反応開始25時間で回収された炭素からは、CNOと判断される球状の構造体が観測された。(透過型電子顕微鏡(TEM)でもCNO構造を確認)また、ラマン分光結果もカーボン品質の示準であるGピークとDピークの比



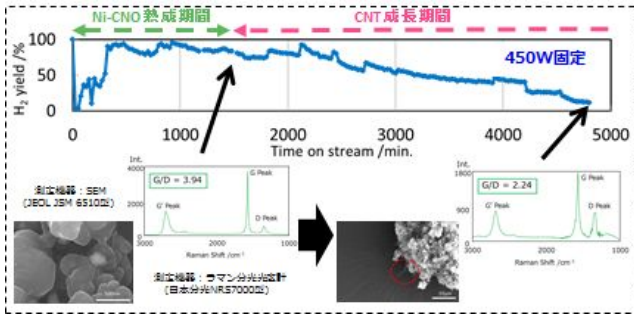


図3 触媒耐久試験における水素収率と生成炭素の分析結果

率(G/D比)が大きく(3.94)、乱れの少ない炭素6員環構造が構築されることが示唆された。一方、80時間で回収された炭素からは、CNOと共にカーボンナノチューブ(CNT)の存在がSEMとTEM双方の観測で認められた。また、ラマン分光データのG/D比も2.24と低下した。

以上から、MW加熱メタン分解反応の劣化要因は主に、メタン分解炭素の形状がCNOからCNTに変化するに伴い、メタンの流通が阻害されることによる閉塞現象と判断された。なお、反応時間80時間を経た触媒層に対してメタン流通性を還元させることで、水素収率が75 mol%まで復活した。故に長期稼働を行うには、メタン分解炭素の蓄積による閉塞現象抑制が鍵であり、それはCNO形状の変化割合に依存することが分かった。

メタン以外の低級炭化水素適応性検討：

図4にエチレン、LPガス(プロパン)、メタンをそれぞれ導入して、450一定条件(原料ガス流速:50mL/min)で実験した結果(水素収率)と反応試験後に回収した炭素成分のラマンスペクトルを示す。

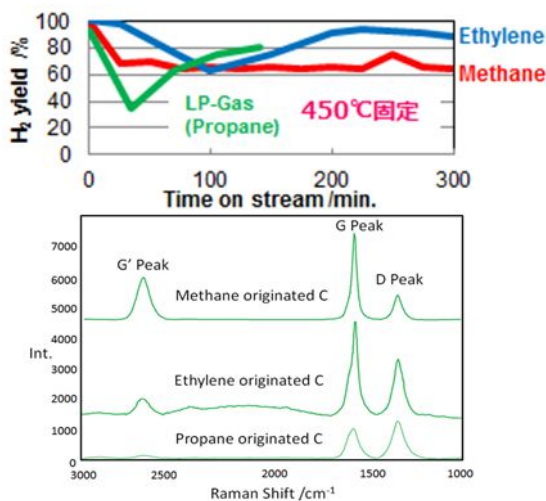
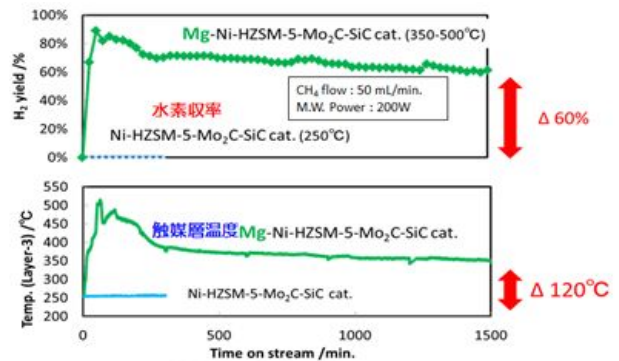


図4 各種低級炭化水素に対する分解性能と生成炭素のラマンスペクトル

LPガス分解においては、反応開始後150分(2.5時間)で閉塞が起き、生成ガス回収ができなくなったため、反応を停止した。エ

チレン分解では、メタン分解に比べて300分の範囲では水素収率が高く推移したが、閉塞現象の予兆となる生成ガス流量の低減が認められた。メタン分解は他の2つに比べて水素生成量で劣るものの、耐久性の点で長時間稼働でき、積算的に水素製造量を想定した場合はメタンが最も有利であると考えられる。また、回収炭素におけるラマン分析においても、メタン分解炭素のG/D比が最も高いことから、C<sub>2</sub>やC<sub>3</sub>原料由来炭素よりも結晶性の高い炭素体が形成でき、閉塞による阻害を受けづらい構造を有するものと推察された。

低出力条件下で機能する触媒の開発：水素吸蔵性のNi合金をメタン分解触媒として用いることで、得られるCNO体は水素吸蔵(Ni合金)と水素収容(CNO層)の2機能



Mg添加触媒の水素収率とマイクロ波加熱時の電力量

図5 低出力条件(200W)におけるメタン分解活性(水素収率)と触媒層温度の経時変化

で貯蔵できることが期待される。このコンセプトでMg-Ni系合金を触媒として適用しメタン分解反応を試みた。図5にメタン分解活性(水素収率)と触媒層温度計測の結果(200W固定モード, CH<sub>4</sub>流速:50 mL/min)を調べた結果(緑線グラフ)を示す。

比較のためNi-HZSM-5-Mo<sub>2</sub>C-SiC触媒(青線)も記載しているが、MW出力200Wでは、メタン分解ができず、触媒層温度も放射温度計検出の下限(250)以下であった。一方Mg-Ni合金系触媒では高い水素収率(60 mol%以上)を維持し、触媒層温度も350以上を保つことが分かった。MWにはアルカリ成分の存在で吸収性が高まる“塩効果”が知られている。Mg-Ni系触媒においてもこうしたMgのMW吸収作用によって、触媒層の発熱性を向上させ、低MW発振出力でもメタン分解を可能にしたと推測される。この事実から触媒層の発熱媒体にはSiCやCNO以外にアルカリが効果的であることを突き止めた。

(2) 「機能性炭素材料の開発と応用」に関する成果

Ni-CNOの分離・精製手法の検討：

我々はNi-CNOに溶媒抽出や酸化処理を施し、高純度品の精製を試みた。方法を次に示す。)Ni-CNOの疎水性とHZSM-5の親

水性を利用してトルエン / 水系で溶媒抽出し、続いて ( ) Mo<sub>2</sub>C を除去するため H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液に酸化溶解させた。試料の分析結果を図 6 と図 7 に示す。図中(A)はメタン分解反応後に回収されたメタン分解炭素試料であり、(B)は溶媒抽出処理後の試料、(C)は、さらに酸化溶解処理を行った試料である。

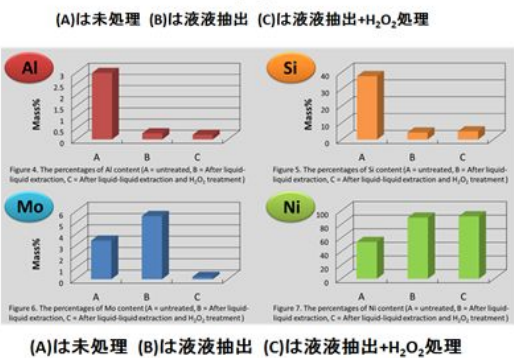
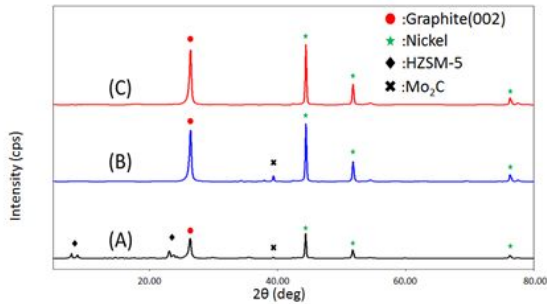


図 6 各精製処理した試料における X 線回折結果 (上) と蛍光 X 線による定量結果 (下)

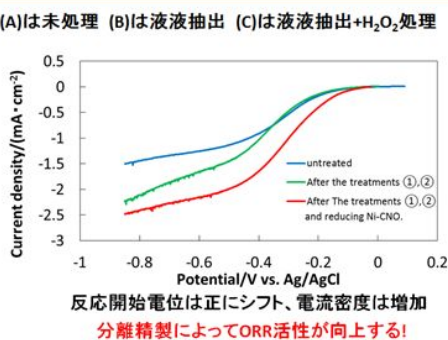
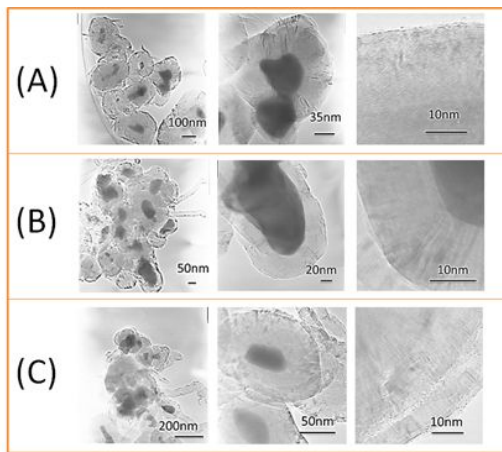


図 7 各精製処理した試料における TEM 像と酸性溶液下で測定した ORR 特性曲線

溶媒抽出処理で主に HZSM-5 が除去され ( X 線回折でピークが検出されず、蛍光 X 線データでも構成元素の Si や Al が大幅に減少 ) さらに酸化溶解処理で Mo<sub>2</sub>C がほぼ除去できることが実証された。

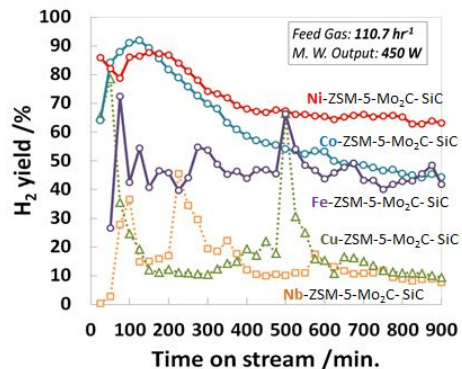
また、図 7 の TEM 観察像においては、各精製処理を行っても CNO 構造が維持されることを示している。電極の ORR 特性は、処理工程の進捗と共に酸化還元開始電位がより正の方向にシフトすることが確認された。現在、Pt/C 電極材の性能へ近づき、あるいは超えるための精製条件を検討している。

なお、水素吸蔵性能の評価については、上記試料について富山大学 (水素同位体科学研究センター) と共同で検証段階に入っている。

### (3) 「Ni-CNO 形成の原理」解明と応用

MW 加熱を用いたメタン分解機構を解明するには、Ni-CNO の形成過程に関して既存理論で説明し得ることが必要である。我々は前述の通り、Ni-CNO の形成は「Ni 格子内への炭素侵入による固溶現象で開始し、固溶限時点で Ni 外表面で逐次的に炭素の再構成する工程」で進行すると考えている。MW 加熱の優位性は内部加熱や選択加熱の特性により電気炉加熱に比べ固溶体形成と炭素構造の緻密化が理想的 (Ni 外表面に乱れのない球状炭素の 6 員環層が積層する) に進む点としている。この原理によれば、Ni 以外の金属種でも、CNO 形成やメタン分解が可能である。

図 8 に Ni 以外の炭素侵入型合金を形成する金属種を適用 ( Ta, Nb, Cu, Co, Fe ) した触媒でメタン分解を試みた結果を表す。



Elements	Ta	Nb	Cu	Co	Ni	Fe
E / eV/atom	1.33	1.00	0.88	0.49	0.46	0.39

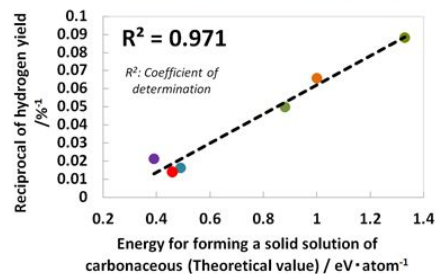


図 8 各種金属を用いた分解試験結果 (上) 侵入型固溶限からのエネルギー E 値 (中) E 値と水素収率 (逆数) の相関性 (下)

Ni 以外の金属種を用いた触媒について、900 分時点の水素収率では Ni 適用触媒に劣るが、Co や Fe を適用した触媒では 40 mol% 以上の活性を維持した。Cu と Nb の適用触媒では活性が乏しく、Ta 適用触媒は全くメタン活性が認められなかった。表の E 値は大阪大学の藤田教授の論文より引用した炭素固溶に要するエネルギー値である。E 値が大きい程、格子間への炭素侵入が難しくなる。

E 値と水素収率の逆数との関係は、高い相関性 ( $R^2=0.971$ ) があり、炭素を固溶し易い金属種を適用した場合には、メタン分解活性が高く保持される。未だ多くの触媒について回収炭素の分析を終えていないが、炭素固溶が可能な Pt や Ti でも本手法を適用して、ナノレベルの炭素 金属複合体を合成できる可能性について論拠を示すことができた。

#### < 引用文献 >

藤田英一、侵入型固溶体の構造、日本金属学会会報、Vol.6 (1967) No.9. 647-656

#### 5 . 主な発表論文等

##### [ 雑誌論文 ] ( 計 3 件 )

F. Kodera, N. Yoshida, H. Ishikawa, R. Saito, S. Nakagawa, A. Miyakoshi, M. Umeda, Oxygen Reduction at Carbon-based Particles prepared by Microwave-assisted Catalytic Decomposition measured in Acetonitrile, ECS Transactions, 査読有, 75 (14) (2016) 859-862

DOI:10.1149/07514.0859ecst  
H. Ishimaru, A. Miyakoshi, Development of Innovation Process for H<sub>2</sub> producing, The 6<sup>th</sup> ISTS 2016, 査読有, 1 (2016) 146-152

F. Kodera, H. Takada, H. Nishimura, Y. Akinaga, A. Miyakoshi, M. Umeda, Electro-Catalytic Oxygen Reduction Activity of Graphene-Covered Nickel Particles Prepared by Microwave-assisted Catalytic Decomposition, Electrochemistry, 査読有, 83(5) (2015) 339-341  
DOI:10.5796/electrochemistry.83.339

##### [ 学会発表 ] ( 計 3 6 件 )

M. Hasegawa, H. Ishimaru, A. Miyakoshi, Effect of Magnesium Addition to Ni-Mo<sub>2</sub>C-ZSM-5-SiC catalyst on Directive CH<sub>4</sub> Decomposition, 16<sup>th</sup> Korea-Japan Symposium of Institute for Catalysis, 2017 年 5 月 15 日、( Sapporo · Japan )

H. Ishikawa, A. Miyakoshi, M. Umeda, F. Kodera, Investigation into Properties of New Functional Carbon Particles for Application in Electrochemical Energy

Conversion, STI-Gigaku 2017, 2017 年 1 月 6 日、( Nagaoka · Niigata )

宮越昭彦、マイクロ波加熱特性を利用する低級炭化水素の分解反応 - 私の研究戦略 -、触媒学会北海道支部オーロラセミナー ( 招待講演 )、2016 年 7 月 24 日、平取温泉ゆから ( 北海道 · 平取町 )

F. Kodera, N. Yoshida, H. Ishikawa, A. Miyakoshi, M. Umeda, Oxygen Reduction Reaction at Carbon-Based Particles by Microwave-Assisted Catalytic Decomposition measured in Acetonitrile, 2016 年 10 月 4 日、PRIME 2016, (Honolulu · Hawaii)

十川智一、石丸裕也、吉田大生、宮越昭彦、マイクロ波加熱を利用するメタン直接分解反応 - 触媒のゼオライト種とメタン反応活性 -、2015 年 11 月 5 日、石油学会名古屋大会、ウインクあいち ( 愛知県 · 名古屋市 )

加藤広希、大島功三、村本 充、大宮 学、マイクロ波加熱を目的とした誘電体のパラメータフリー遺伝的アルゴリズムを利用した最適設計、2015 年 11 月 7 日、電気 · 情報関係学会北海道支部連合大会、北見工業大学 ( 北海道 · 北見市 )

##### [ 図書 ] ( 計 1 件 )

宮越 昭彦 他、東レリサーチセンター、燃料電池 - システム制御と基盤技術、第 5 章水素エネルギー製造、貯蔵 · 輸送、供給 · 利用技術開発動向、2015、p.361

##### [ その他 ]

##### ホームページ等

[https://shingi.jst.go.jp/past\\_abst/abst/p/13/1343/hokkaido\\_1-1.pdf](https://shingi.jst.go.jp/past_abst/abst/p/13/1343/hokkaido_1-1.pdf)

[https://shingi.jst.go.jp/past\\_abst/abst/p/14/1454/a-step3\\_02.pdf](https://shingi.jst.go.jp/past_abst/abst/p/14/1454/a-step3_02.pdf)

[https://shingi.jst.go.jp/past\\_abst/abst/p/14/1425/zenkoku-kosen05.pdf](https://shingi.jst.go.jp/past_abst/abst/p/14/1425/zenkoku-kosen05.pdf)

#### 6 . 研究組織

##### (1) 研究代表者

宮越 昭彦 (Miyakoshi Akihiko)  
旭川工業高等専門学校 · 物質化学工学  
科 · 教授  
研究者番号 : 1 0 2 4 9 7 2 4

##### (2) 研究分担者

大島 功三 (Ohshima Kouzou)  
旭川工業高等専門学校 · 電気情報工学  
科 · 教授  
研究者番号 : 1 0 3 1 0 9 7 1

小寺 史浩 (Kodera Fumihiro)  
旭川工業高等専門学校 · 物質化学工学  
科 · 准教授  
研究者番号 : 2 0 6 3 4 4 2 1