

2-4-2 メタン分解反応に対するシリカ担持 Ni 触媒の調製法の効果

(京大院工)○杉浦元彦, 橋上聖, 細川三郎, 和田健司, 井上正志,
(関西電力(株) エネルギー利用技術研究所) 矢ヶ崎えり子

Effect of preparation method for silica-support Ni catalyst upon methane decomposition behavior

○Motohiko SUGIURA, Takashi HASHIGAMI, Saburo HOSOKAWA, Kenji WADA, Masashi INOUE (Graduate School of Engineering, Kyoto University) Eriko YAGASAKI (Energy Use R&D Center, The Kansai Electric Power Co., Inc.)

SYNOPSIS

Nickel-catalyzed decomposition of methane into carbon and hydrogen was examined using a thermogravimetric apparatus. The Ni catalysts prepared by an ion-exchange method using a spherical silica support that was prepared by Stöber method gave hydrogen and carbon at 550 °C. TEM observation revealed that multi-walled carbon nanotubes with an average diameter of ~14 nm were formed on this catalyst. The effect of preparation method upon silica-support Ni catalyst for the state of Ni species and the catalytic activity was studied. The catalyst prepared under the optimized conditions showed a high carbon yield (2.31 g/g-cat).

1. 緒言

カーボンナノチューブ (CNT) は、その優れた物性から多様な応用が期待されており、様々な合成法が検討されている。CNT の合成法にはアーク放電法、レーザー蒸発法、炭化水素の接触分解法などがあり、その中でもメタンを原料とする触媒分解法は、最も安価かつ大量に CNT を合成できるプロセスとして注目されており、特に、比較的低い温度で直径が細く均一に制御された結晶性の高い CNT が合成できる触媒の開発が求められている。

当研究室では Ni 触媒によるメタン分解反応において、球状で滑らかな表面を有する粒子を触媒担体とすることで CNT 生成量が増大することや^[1]、反応初期段階で Ni 種が還元、凝集して生成する Ni 粒子の結晶子径が生成炭素の形態をきめることを既に報告している^[2]。含浸法による触媒調製は Ni 種の分散状態の制御が困難であり、担持される酸化ニッケルの粒径が大きく、それに伴い径の太い炭素の生成が避けられなかった。エネルギーを大量に消費することなく、比較的低い温度領域で細い CNT を生成するには、Ni をより高分散に担持できる別の調製法の採用が適切であると考えられる。そこで、本研究では、球状シリカに Ni を高分散担持する方法として、イオン交換法^[3]を適用し、得られた触媒のメタン分解性能を検討した。

2. 実験

球状シリカは文献に従って調製した^[4]。この球状シリカ粒子を 0.0852 mol/l の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 10 ml (すべて担持された場合 Ni として 20 wt% に相当) に加え、アンモニア水で pH を 7.2~11.3 に調整し、12 時間攪拌した。その後、pH を最終 pH に調整したアンモニア水溶液で触媒を洗浄、80 °C で終夜乾

燥させ、400 °C で焼成してイオン交換法触媒とした。このように調製した触媒を $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-IE}$ と表記する。比較のために、シリカに $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ のアセトン溶液を含浸し、80 °C 水浴上で溶液を蒸発させた後、400 °C で焼成して含浸法触媒 ($\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-IM}$) を調製した。メタン分解反応は熱重量分析装置を用いて行った。触媒 10 mg を用い、アルゴンガスで系内を置換、反応温度まで昇温し 40 ml/min のメタンガスに切り替えて反応を行った。

3. 結果と考察

3.1. 含浸法触媒とイオン交換法触媒の比較

含浸法およびイオン交換法で調製した触媒を用いてメタン分解を反応温度 550 °C で行い、生成した炭素を TEM 観察した。結果を Fig. 1 に示す。イオン交換法で調製した触媒を用いたところ、炭素生成量は低い値にとどまったが、生成した繊維状炭素は、含浸法で調製した触媒上で生成した繊維状炭素よりも細く、外径の分布も狭かった (平均 13 nm)。触媒の XRD および $\text{H}_2\text{-TPR}$ 測定結果より、含浸法で調製した触媒では、焼成によりバルクな NiO 粒子が生成し、メタン分解反応初期段階において、これらがメタンにより還元されるとともに、凝集して比較的結晶子径の大きな Ni 粒子が生成するために、外径の大きい炭素が生成したと推察される。一方、焼成後のイオン交換法触媒上にはニッケルシリケートが高分散担持されており、これは還元されにくく、メタン分解反応初期段階において結晶子径の小さな Ni 粒子が生成するために、外径の小さな CNT が生成したと考えられる。

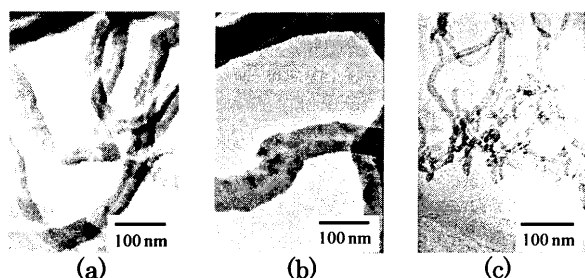


Fig. 1 TEM images of carbon species formed over Ni catalysts prepared by impregnation and ion exchange methods.

(a) 5 wt%·Ni/SiO₂-IM, (b) 10wt%·Ni/SiO₂-IM, (c) Ni/SiO₂-IE(pH = 8.2).

3.2. 調製時の pH の影響

細い CNT が生成したイオン交換法触媒について、炭素生成量の増大を目的として触媒調製条件の最適化を試みた。まず、イオン交換時の pH の影響を検討した。pH を変化させてイオン交換法で調製した触媒を用いて行ったメタン分解反応試験における生成炭素量の経時変化を Fig. 2 に示す。触媒調製時の pH を変化させると炭素生成量が顕著に変化し、特に pH 8.2 で調製した触媒が最も大きな炭素生成量(1.69 g/g-cat)を示した。これは pH 8.2 付近で調製することで Ni 担持量および Ni の表面組成比が最大となったためと考えられる。

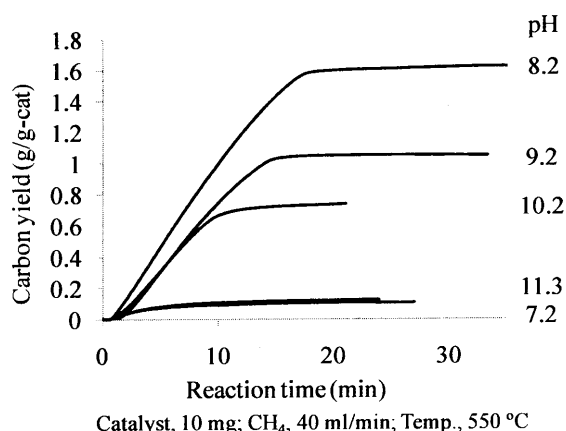
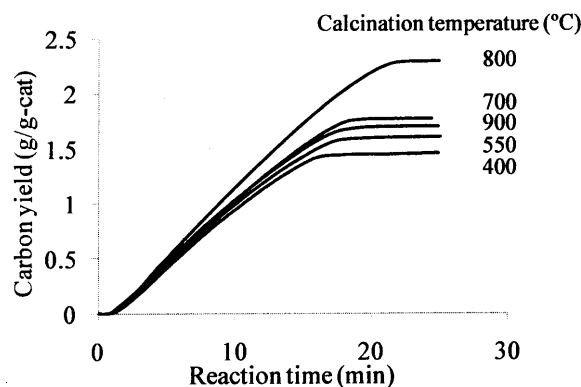


Fig. 2 Carbon yields over Ni catalysts prepared by the ion exchange method at the pH value specified in the figure.

3.3. 担体調製時の焼成温度の影響

さらにメタン分解による炭素生成量を増加させるために担体の焼成温度について検討した。焼成温度の異なるシリカを担体に用い、pH = 8.2 でイオン交換した触媒を用いて行ったメタン分解反応試験における生成炭素量の経時変化を Fig. 3 に示す。担体の焼成温度を 800 °C としたときに最も大きな炭素生成量(2.31 g/g-cat)を示した。これは担体の焼成温度を上げると細孔容積が減少したことや、塩基性溶液中への Si の溶出を抑制でき、Ni の表面組成比が最も大きくなったことによると考えられる。また、生成した炭素は炭素生成量が増加したにも関わら

ず、外径の平均は 14 nm と小さいものであった(Fig. 4)。この結果は、イオン交換法により Ni が高分散担持され、反応初期段階の Ni 粒子の過度の凝集が抑制され、細い CNT しかできなかったためであると考えられる。



Catalyst, 10 mg; CH₄, 40 ml/min; Temp., 550 °C

Fig. 3 Carbon yields over Ni catalysts prepared by ion exchange method at pH 8.2 using silica calcined at the temperature specified in the figure.

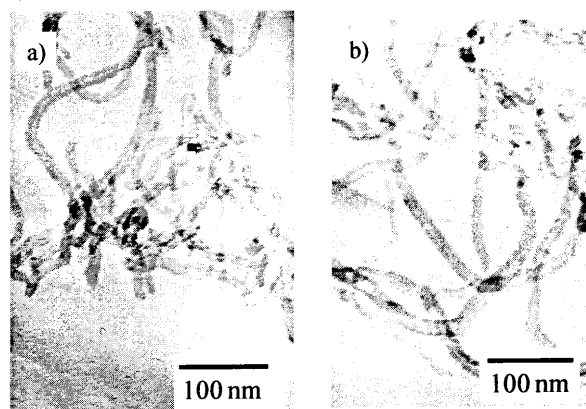


Fig. 4 TEM images of CNT formed over Ni catalysts prepared by ion exchange method at pH 8.2 using silica calcined at: a) 550 °C; b) 800 °C.

4. 文献

- [1] A. Nakayama, K. Asai, Y. Nagayasu, S. Iwamoto, E. Yagasaki, M. Inoue, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **49** (2006) 308.
- [2] 橋上 聖, 京都大学工学研究科 平成 21 年度修士論文.
- [3] M. Che, Z. X. Cheng, C. Louis, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 2008.
- [4] N. Shimura, M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78** (2005) 1154.