

# メタン直接転換反応に向けた SiO<sub>x</sub> ナノ粒子触媒の開発

富山大学 研究推進機構水素同位体科学研究センター 田口 明

Novel Metallic-Iron Supported SiO<sub>x</sub> Catalyst for Methane Decomposition Reaction

Akira Taguchi

Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Promotion of Research  
University of Toyama

スパッタ修飾により調製した, Fe 担持 SiO<sub>x</sub> 触媒(SiO<sub>x</sub>/Fe)のメタン分解活性を評価した。SiO<sub>x</sub>/Fe は炭素析出による触媒失活が早いものの, 未修飾の Fe 粉末や含浸法で調製した Fe/SiO<sub>2</sub> 触媒と比較して, メタン分解に高い活性を示すことを明らかにした。主生成物は水素であるが, Fe 粉末や Fe/SiO<sub>2</sub> 触媒と比較して, 特に C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の生成量が多いことが分かった。XPS 測定の結果, スパッタ修飾された SiO<sub>2</sub> には SiO<sub>x</sub> 種が存在し, メタン分解反応初期に Si-C 種が生成することが明らかとなった。

The CH<sub>4</sub> decomposition activity of sputter-deposited SiO<sub>x</sub> on Fe (SiO<sub>x</sub>/Fe) catalyst was investigated. Although SiO<sub>x</sub>/Fe deactivated by carbon deposition, SiO<sub>x</sub>/Fe showed higher CH<sub>4</sub> decomposition activity than bare-Fe powder (Fe-pw) and SiO<sub>2</sub> impregnated Fe (Fe/SiO<sub>2</sub>-imp). The main product by CH<sub>4</sub> decomposition was H<sub>2</sub> in addition to the small amount of C2 and C3 compounds, however, SiO<sub>x</sub>/Fe gave larger C2 and C3 compounds as compared to Fe-pw and Fe/SiO<sub>x</sub>-imp. XPS analysis showed that Si species in SiO<sub>x</sub>/Fe formed Si-C species in the early stage of CH<sub>4</sub> decomposition reaction.

## 1. はじめに

埋蔵量が豊富な天然ガスなどに含まれるメタンは, 日本では現在, 発電や都市ガスへの利用が 90 % 以上を占めており, ほとんどが燃焼利用されている<sup>1)</sup>。一方で, 各種燃料や化成品の供給, あるいは水素の製造は石油(ナフサ)に依存していることから, 石油からメタンへの移行によってその負担を軽減することが重要になっている。すなわち石油の代替としてメタンの有効利用を目指し, メタンから高付加価値の化成品原料や水素を製造する技術開発が望まれている。特に水素は今後, 水素社会として, 水素燃料や水素発電への利用が増えていくことが予想される<sup>2)</sup>。メタン転換による水素製造には, 水蒸気改質反応, シフト反応や CO<sub>2</sub> リフォーミング反応の他, メタン直接分解反応(CH<sub>4</sub> → C+2H<sub>2</sub>)が注目されている。メタン直接分解反応は, 他の方法と比較して CO<sub>2</sub> が反応系に混入しないため, CO<sub>2</sub> の分離プロセスを必要としない利点がある<sup>3)</sup>。

本研究ではメタン有効利用を目指し, スパッタ修飾によって調製した Fe 担持 SiO<sub>x</sub> 触媒(SiO<sub>x</sub>/Fe)について, メタン分解反応による水素生成, および炭化水素活性の評価と, 活性点構造の検討を行った。なお, XPS 測定から, 本研究で得られた SiO<sub>2</sub> は SiO<sub>x</sub> 種であることから, 「SiO<sub>x</sub>/Fe」と表記する。

## 2. 実験方法

### 2.1 触媒調製

触媒調製には多角バレルスパッタリング法を用いた<sup>4)</sup>。本法は溶媒を用いないため、目的とする金属や合金のみならず、酸化物などの活性成分を触媒担体に担持することが可能である。本研究ではFe粉末((株)高純度化学研究所製, 粒径:3~5 $\mu$ m)を触媒担体に用い、Fe担持SiO<sub>x</sub>(SiO<sub>x</sub>/Fe)触媒の調製を行った。

SiO<sub>x</sub>/Fe触媒は以下の手順で行った。担体であるFe粉末をスパッタチャンバー内に導入し、 $1.0 \times 10^{-3}$  Pa以下まで真空排気した後、Arガスを1.0 Pa導入し、RF出力200 WでFe粉末表面にSiO<sub>2</sub>のスパッタ修飾を行った。ここで、スパッタリングターゲットにはSiO<sub>2</sub>板を用いている。SiO<sub>2</sub>担持量はスパッタ時間を調整し、0.5, 1.1, 4.1 wt%相当量を担持した。以下、それぞれSiO<sub>x</sub>(0.5)/Fe, SiO<sub>x</sub>(1.1)/Fe, SiO<sub>x</sub>(4.1)/Feと略記する。また、SiO<sub>x</sub>未担持のFe粉末をFe-pwとする。Fig. 1にFe-pwとSiO<sub>x</sub>(1.1)/FeのTEM写真を示した。Fe粉末表面にSiO<sub>x</sub>がスパッタ修飾されていることが確認できる。

比較のため、含浸法によるSiO<sub>2</sub>担持Fe触媒を調製した<sup>5)</sup>。日揮触媒化成(株)製のアモルファスシリカにFe担持率が99 wt%相当のFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O水溶液を加え、90℃で蒸発乾固した後、150℃で15時間乾燥し、その後600℃で5時間、空气中で焼成した。得られた試料を60メッシュ(250 $\mu$ m)以下に粉碎して用いた。以下、Fe/SiO<sub>2</sub>-impと略記する。

調製した各触媒の物性評価には透過型電子顕微鏡(TEM, (株)日立ハイテクノロジー H-7650), X線光電子分光分析(XPS, Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250Xi)を用いた。

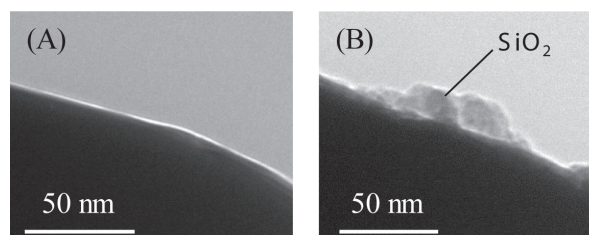


Fig. 1 TEM images of (A) Fe-pw and (B) SiO<sub>x</sub>(1.1)/Fe.

### 2.2 活性評価

メタン転換反応は、固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒(0.5g)を石英製反応管に充填し、前処理として所定の温度でH<sub>2</sub>(50%)/N<sub>2</sub>バランスガスで0.5時間水素還元を行った後、Ar雰囲気中で0.5時間保持した。続いて、CH<sub>4</sub>(90%)/N<sub>2</sub>バランスガスを50 cm<sup>3</sup>/minで導入して反応活性を評価した。生成ガスはガスクロマトグラフ(Shimadzu, GC-8A)に導入し、CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>はTCD(Active Carbonカラム)検出器, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>生成物はFID(PorapakQカラム)検出器でそれぞれ分析した。反応は、炭素の析出によって反応管が閉塞するまで行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 メタン分解活性の評価

Fig. 2(A)に750℃におけるSiO<sub>x</sub>(1.1)/Fe, Fe/SiO<sub>2</sub>-imp, Fe-pwのCH<sub>4</sub>転化率の経時変化を示した。各触媒とも反応開始直後からメタンの分解に伴うH<sub>2</sub>発生ならびに炭化水素の生成が確認された。反応初期におけるFe-pwのCH<sub>4</sub>転化率は、約11%であった。転化率は反応時間の経過とともに徐々に上昇し、10時間後には約33%が得られた。およそ12時間後の転化率は約100%に達した。この転化率の上昇は、反応管内に炭素析出が生じ、

反応管の閉塞に伴うガス流速の減少に起因する。一方, Fe/SiO<sub>2</sub>-imp の反応初期の CH<sub>4</sub> 転化率は約 17% であった。CH<sub>4</sub> 転化率は反応時間の経過とともに増加し, およそ 8 時間後には 70% に達し, その後反応管の閉塞が確認された。

これに対し, SiO<sub>x</sub>(1.1)/Fe では反応初期から高い転化率(42%)が観察された。すなわち, Fe 粉末に SiO<sub>x</sub> を担持することにより, メタン分解活性が大幅に向上していることが明らかである。しかしながら, 反応開始後, 約 2.5 時間で反応管の閉塞が確認された。

Fig. 2 (B) に H<sub>2</sub>, C2 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), および C3 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) について, 生成速度の時間変化を示した。SiO<sub>x</sub>(1.1)/Fe, Fe-pw, および Fe/SiO<sub>2</sub>-imp とも C2, C3 化合物の生成が確認できたが, C3 生成物の量は 0.01 μmol min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> とわずかであった。C2 化合物では主に C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> が生成し, CH<sub>4</sub> 分解反応の進行中に継続して観察された。CH<sub>4</sub> 分解反応活性の高い SiO<sub>x</sub>(1.1)/Fe では C2 生成活性も高く, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> も反応初期でも約 0.1 μmol min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> の速度で生成することが確認された。反応終了後の触媒重量変化から炭素析出量を算出した結果, 炭素バランスは約 91–97% であった。

SiO<sub>x</sub>(1.1)/Fe の他, SiO<sub>x</sub>(0.5)/Fe, SiO<sub>x</sub>(4.1)/Fe, ならびに Fe-pw と Fe/SiO<sub>2</sub>-imp の CH<sub>4</sub> 分解活性を 800, 700, 650 °C においても同様に検討し, 次式に示す総括転換速度( $k$ )を用いて評価した。

$$k = SV \left( \frac{C_{in}}{C_{out}} \right)$$

ここで, SV は空間速度(体積流量 / 触媒層体積, 本研究では約 6 s<sup>-1</sup>), C<sub>in</sub>, C<sub>out</sub> はそれぞれ導入, 未反応の CH<sub>4</sub> 量(mol)を表す。Fig. 3 に 650 から 800 °C の反応温度における反応初期の  $k$  を用いた Arrhenius プロットを示した。Fig. 3 から SiO<sub>x</sub>/Fe は, Fe-pw や Fe/SiO<sub>2</sub>-imp と比較して, 高い  $k$  を有することが明らかである。また, SiO<sub>x</sub>/Fe において, SiO<sub>x</sub> 修飾量が 0.5, 1.1, 4.1 wt% と高くなるにつれて  $k$  が大きくなることがわかった。Fig. 3 から得られる活性化エネルギー( $E_a$ )を算出したところ, SiO<sub>x</sub>(0.5)/Fe, SiO<sub>x</sub>(1.1)/Fe, SiO<sub>x</sub>(4.1)/Fe ではそれぞれ, 63, 62, 61 kJ/mol と見積もられた。これに対し, Fe-pw

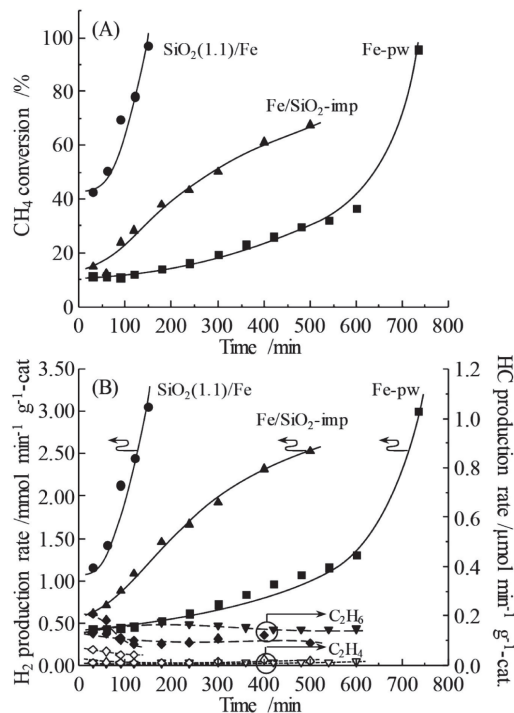


Fig. 2 (A) Methane conversion and (B) H<sub>2</sub> and hydrocarbon (C2 and C3) production rates as functions of time over SiO<sub>x</sub>(1.1)/Fe, Fe-pw and Fe/SiO<sub>2</sub>-imp catalysts (750 °C).

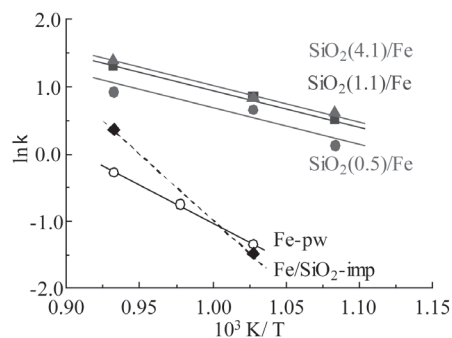


Fig. 3 Arrhenius plot using conversion rate of CH<sub>4</sub> decomposition reaction over SiO<sub>x</sub>(1.1)/Fe, Fe-pw and Fe/SiO<sub>2</sub>-imp catalysts.



と Fe/SiO<sub>2</sub>-imp の  $E_a$  はそれぞれ 178, 284 kJ/mol であった。すなわち, SiO<sub>x</sub>/Fe は温度による触媒活性の変化が少なく, 650°C より低い反応温度においても CH<sub>4</sub> 分解活性を有することが示唆される。より低い温度における活性評価は, 今後の検討課題である。

### 3.2 活性点の検討

スパッタ修飾した SiO<sub>x</sub> の担持状態を検討するため, XPS 測定を行った。Fig. 4 に, 触媒調製時と水素還元(700 °C)後の試料について, SiO<sub>2</sub>(1.1)/Fe の Si2p 領域の XPS スペクトルを示した。SiO<sub>x</sub>(1.1)/Fe のスペクトルでは, 触媒調製後では 102.2 eV に SiO 種と 103.2 eV に SiO<sub>2</sub> 種に帰属されるシグナルが観察された<sup>6)</sup>。また, SiO 種のシグナルは水素還元後に増加した。これに対し, Fe/SiO<sub>2</sub>-imp では触媒調製後, 水素還元(700 °C)後とも, Si2p の領域にシグナルは観察されなかった。このことから SiO<sub>x</sub>/Fe の特異的な活性は, 触媒表面に存在する SiO, SiO<sub>2</sub> 種に起因していると考えられる。そこで, 反応初期(15分)における SiO<sub>x</sub>(4.1)/Fe の XPS 測定を行った(Fig. 4(B))。その結果, C1s 領域のスペクトルにおいて, 283.8 eV に SiC 種に帰属されるシグナルが観察された。このことから, 反応初期において, SiO<sub>x</sub>/Fe 上に存在する SiO あるいは SiO<sub>2</sub> 種が CH<sub>4</sub> と反応し, 生成する Si-C が主な活性点と推察される。なお, SiC 粉末((株)高純度化学研究所, 粒子径 2-3 μm)における本反応の CH<sub>4</sub> 転化率は 2% 以下であり, 微粒子状の SiO<sub>x</sub>, ならびに Fe 担体と SiO<sub>x</sub>, SiC との相互作用がメタン転換反応に重要であることが推察される。

### 4. 結論

Fe 粉末に SiO<sub>2</sub> を担持した SiO<sub>x</sub>/Fe 触媒は, 従来の含浸法で調製された Fe/SiO<sub>2</sub> 触媒, あるいは未担持の Fe 粉末と比較して CH<sub>4</sub> 分解活性が大幅に向上することを見いだした。主生成物は H<sub>2</sub> であり, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> 炭化水素の生成速度の向上も確認できた。XPS 測定から, CH<sub>4</sub> 分解反応の初期において Fe 表面の SiO<sub>x</sub> 種が CH<sub>4</sub> と反応して Si-C を生成することを見いだした。

### 5. 謝辞

本研究は平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

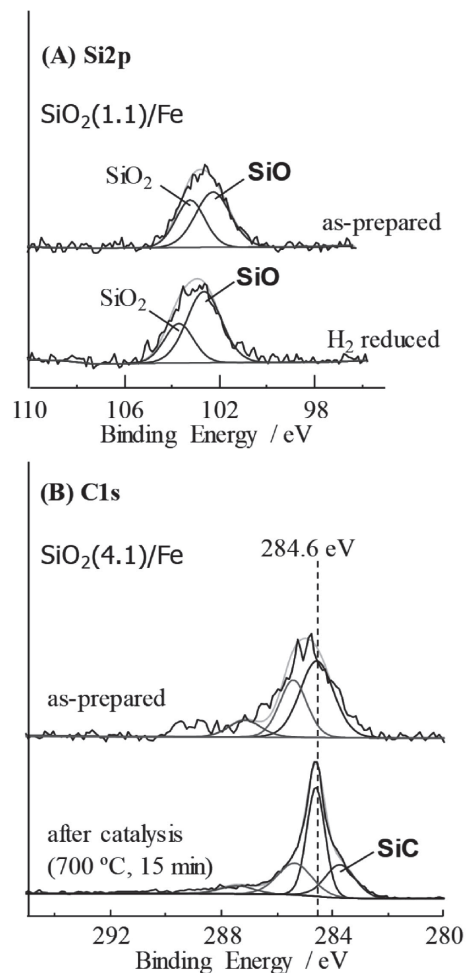


Fig. 4 (A) Comparison of Si2p XPS spectra of as-prepared and H<sub>2</sub> reduced SiO<sub>x</sub>(1.1)/Fe. (B) Change of C1s XPS spectra of SiO<sub>x</sub>(4.1)/Fe by exposing CH<sub>4</sub> at 750 °C for 15 min.

## 6. 参考文献

- 1) 経済産業省資源エネルギー庁, エネルギー白書(2019), 第2部, 第1章, 第3節, など
- 2) P. Schwach, X. Pan, X. Bao, Chem. Rev. 117, 8497 (2017).
- 3) J. X. Qian, T. W. Chen, L. R. Enakonda, D. B. Liu, G. Mignani, J-M. Basset, L. Zhou, Int. J. Hydrogen Energy 45 7981 (2020).
- 4) A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara and T. Abe, J. Alloys Compd. 441, 162 (2007).
- 5) S. Takenaka, M. Serizawa and K. Otsuka, J. Catal. 222, 520 (2004).
- 6) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>, (参照 2020-03-08).