

# メタン直接分解触媒のシンクロトン光分析

あいち産業科学技術総合センター・福岡修、濱口裕昭、村瀬晴紀、柴田佳孝

## 1. 背景

次世代エネルギーとして注目されている水素は、水蒸気改質やガスシフト反応など、その製造過程で CO<sub>2</sub> が排出されることが問題となっている。鉄は高温でメタンと反応させることにより CO<sub>2</sub> を生成せず水素が得られることから、メタン直接分解触媒として研究されている。しかし、メタンとの反応に持続性がなく、失活していくことからその原因調査および改良が求められている。本研究では、鉄触媒のメタンとの反応過程を調査するため、あいち SR ビームラインを用いて in-situ 測定を目的とした X線吸収分光および in-situ 測定前後の X線回折を行った。

## 2. 実験方法

本研究では試料として、鉄（純度 99.9%）を用いて塩酸で溶解後、蒸発乾固し、アルミナや酸化マンガンを担持させるため、アルミニウム（純度 99.99%）やマンガンを（純度 99.98%）と混合し、600℃で大気焼成を行った。メタンの分解試験は、固定層流通式の反応装置を用いて水素雰囲気中で還元させた後、850℃にてメタンガスと反応させた。反応前後の表面形態観察や元素の分布を調べるため、オージェ電子分光装置を用いて評価を行った。反応時に形成される炭素の構造について顕微ラマン分光光度計を用いて評価を行った。あいち SR のビームライン BL5S1 にて、メタンガス導入時の鉄の状態変化を調べるため、雰囲気制御セルを用いて、850℃にてメタンガスを流しながら Fe の K 吸収端の in-situ 測定（透過法）を行った。また、in-situ 測定前後の結晶相について X 線回折法（BL8S1、X 線入射エネルギー：14.2KeV）を用いて評価を行った。

## 3. 結果および考察

アルミナおよび酸化マンガンを担持した鉄試料を用いてメタンの分解試験を行った結果、酸化マンガ人と比較してアルミナ担体試料の方で、メタンの分解が持続する様子が見られた。本研究では、これら分解特性の違いにも注目して分析を行った。

Fig.1 にアルミナ担体試料のメタン分解試験前後のオージェ電子分光分析結果を示す。炭素のオージェマッピングより、試験後にはほぼ表面が炭素で覆われている様子が見られた。図示していないが、炭素の構造については、ラマン分光測定の結果、グラッシーカーボン

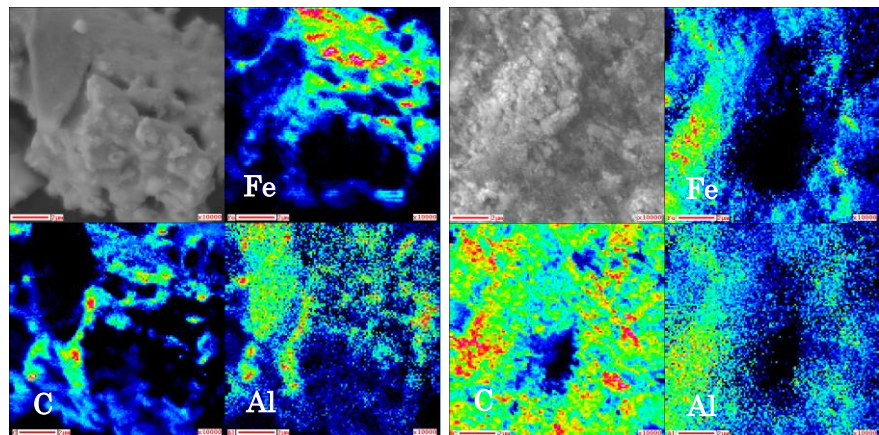


Fig.1 メタン分解試験前後の電子顕微鏡写真およびオージェマップ (x10000、アルミナ担体試料、左：試験前、右：試験後)

に近い構造が生成されていることが標準試料スペクトルとの比較から考察された。Fig.2 にメタン分解 in-situ 測定を行った際得られた Fe K 吸収端付近の X 線吸収スペクトルを示す。両試料共にメタン導入前は 7128eV 付近に吸収端のピークが見られたが、メタン導入後徐々に 7132eV 付近にもピークが出現する様子が見られた。ただし、アルミナ担体試料は 800 秒以上の時間をかけて徐々に強くなっていく様子が見られたのに対し、酸化マンガ担体試料はメタン導入後 160 秒程度でその新たなピークが強く見られ、スペクトルの変化がほぼ見られなくなった。さらに、in-situ 測定後室温程度まで降温し、再度測定を行った結果、7128eV 付近のピークが強くなる様子が見られたが、酸化マンガ担体の方では 7132eV のピークが残るような様子が見られた。

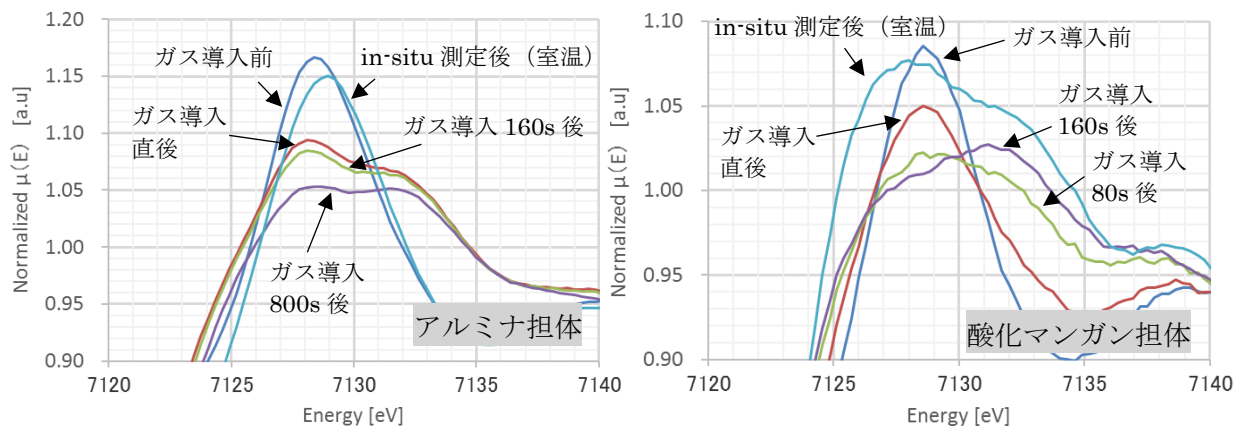


Fig.2 in-situ 測定で得られた Fe K-edge XAFS スペクトル

Fig.3 に各試料 in-situ 測定後の X 線回折パターンを示す。測定の結果、鉄系の結晶相としては試験後に両試料ともに  $\alpha$ -Fe や Fe<sub>3</sub>C の他、酸化マンガ担体試料では  $\gamma$ -Fe や MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> とと思われるパターンが得られた。

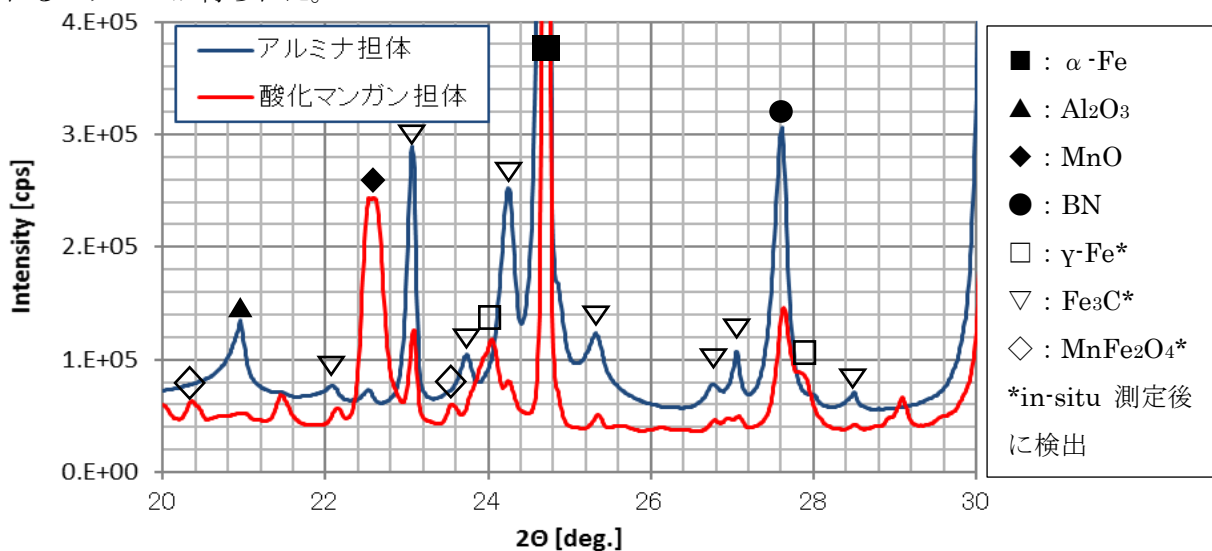


Fig.3 in-situ 測定後の X 線回折パターン

#### 4. まとめ

X 線吸収分光法を用いてメタン分解時における Fe の K 吸収端の in-situ 測定を行った結果、メタン導入前には見られなかったピークを検出した。In-situ 測定後に X 線回折を行った結果、Fe<sub>3</sub>C のほか、酸化マンガ担体試料では  $\gamma$ -Fe や MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> とと思われる結晶相が新たに検出された。