

研究ノート

メタン直接分解によって得られる固体炭素の物性評価

鈴木正史*1、濱口裕昭*1、阿部祥忠*1、犬飼直樹*1、村上英司*2

Physical properties of Solid Carbon Obtained by Direct Methane Decomposition

Masashi SUZUKI*1, Hiroaki HAMAGUCHI*1, Yoshitada ABE*1,
Naoki INUKAI*1 and Eiji MURAKAMI*2

Industrial Research Center*1 Research Support Department*2

メタン直接分解反応により、メタンから水素と固体炭素が得られる。本反応を社会実装するためには、固体炭素の工業的利用方法を探索し、有価値化する必要がある。本研究では、その前段階として、固体炭素の各種物性について評価した。その結果、固体炭素は、直径 300~500nm の繊維状であり、カーボンブラックと同程度の体積抵抗率を有することが分かった。

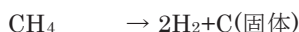
1. はじめに

水素は燃料として使用する際に二酸化炭素を排出することがないため、カーボンニュートラル社会実現のために重要な役割を担うと期待されている。日本国内の多くのオンサイト型水素ステーションでは、メタンなどを原料に、水蒸気改質およびシフト化反応によって水素を製造している。しかし、本反応では二酸化炭素が発生するため、二酸化炭素を分離・回収する装置を新たに設置するなどの対策が必要である。

これに対し、メタン直接分解反応は、水素とともに固体炭素が得られる。本反応で得られる水素はターコイズ水素¹⁾と呼ばれており、二酸化炭素を排出することがないという特徴を有している。しかし、メタン直接分解反応は、下記の反応式のとおり、水蒸気改質およびシフト化反応に比べて同量のメタンから得られる水素の量が少ない。商品化、事業化のためには、固体炭素の工業的利用を図り、商品価値を高める必要がある。

そこで本研究では、工業的利用方法を検討する前段階として、メタン直接分解反応によって得られた固体炭素の各種物性評価を行った。

- メタン直接分解による水素の生成



- メタンの水蒸気改質・シフト化反応による水素の生成



2. 実験方法

本実験では、メタン流量 0.3L/min、反応炉内温度

700℃の条件でメタン直接分解反応を行い、反応炉下部に堆積した固体炭素を使用した。なお、触媒は、ニッケル板に銅めっきを行った後、さらにニッケルめっきを行った金属板を用いた。

灰分測定は、ろつばに固体炭素約 0.5g を秤量し、電気炉で大気圧下 900℃、3 時間処理を行った前後の重量変化から測定した。元素分析は(株)堀場製作所 XGT1000WR、走査型電子顕微鏡は日本電子(株)JSM-6510A、粒子径分布測定は(株)島津製作所 SALD-7500nano、ラマン分光分析は日本分光(株)NRS-5100を使用した。体積抵抗率は粉体抵抗測定システム(日東精工アナリテック(株)MCP-PD51)の試料充填筒に固体炭素を充填し、上部から円柱棒によって加圧した後、測定荷重 64MPa における体積抵抗率を測定した。

3. 実験結果及び考察

固体炭素の灰分測定を行った結果、0.82%の灰分があることが分かった。この灰分を元素分析した結果を図 1 に示す。ニッケル、銅、鉄の質量濃度は、それぞれ 89.4%、8.9%、1.5%であった。ニッケル、銅は触媒由来であると考えられ、鉄は反応装置由来だと考えられる。

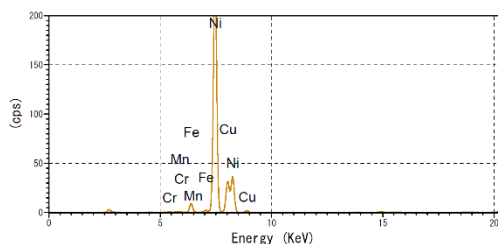


図 1 固体炭素灰分処理後の元素分析

固体炭素を走査型電子顕微鏡観察した結果を図2に示す。二次電子像から、固体炭素は直径300~500nmの繊維状炭素であることが分かった。また、反射電子像から、白い点が存在していることが分かる。これは、反射電子放出率の差によるもので、原子番号が相対的に高いニッケル、銅など触媒由来の金属であることが示唆された。

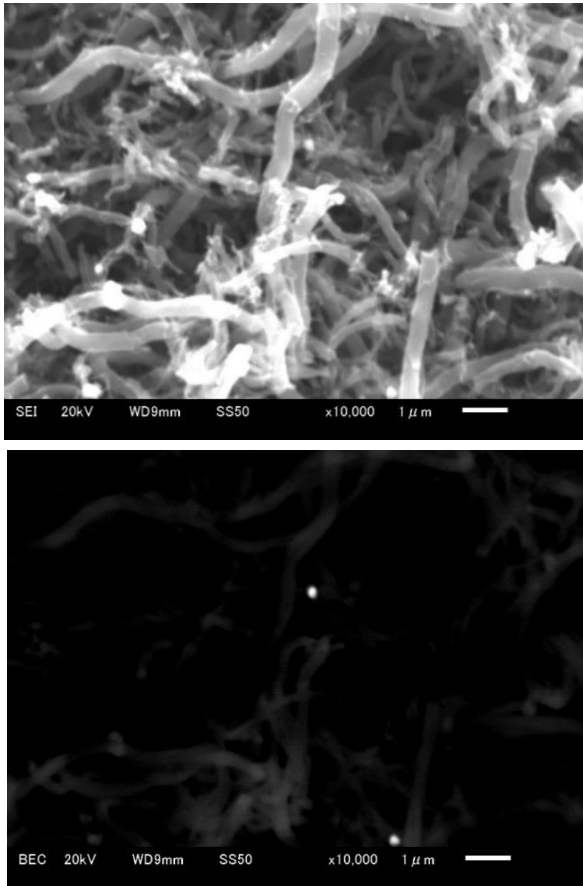


図2 固体炭素の電子顕微鏡観察
(上：二次電子像、下：反射電子像)

固体炭素の粒子径分布を図3に示す。0.2~50μmに広く分布していることが分かった。また、大きく分けて平均粒子径0.4μmと7μmの2種類の粒子径が混在していることから、繊維状炭素が凝集していると推察される。

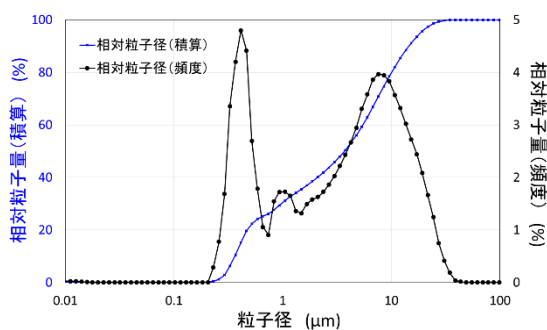


図3 固体炭素の粒子径分布

固体炭素のラマン分光分析の結果を図4に示す。比較検討のためグラファイト、市販カーボンブラックであるケッチェンブラック、アセチレンブラックのラマン分光分析も行った。1340 cm^{-1} 付近のピークをDバンド、1580 cm^{-1} のピークをGバンドとして、D/G比を計算すると、固体炭素は2.13であることが分かった。グラファイトは0.26、ケッチェンブラックは1.10、アセチレンブラックは1.14であるため、固体炭素は他の炭素材料とは異なる結晶性を有していると考えられる。

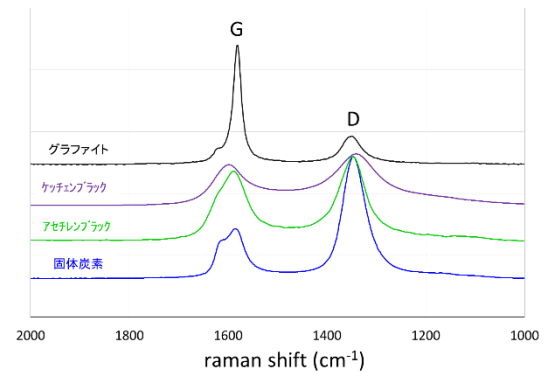


図4 各種炭素のラマンスペクトル

固体炭素の体積抵抗率を測定した結果、 $1.8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。比較検討として用いたアセチレンブラック、ケッチェンブラックは、それぞれ $1.8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $5.8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。本測定により、固体炭素の体積抵抗率は市販カーボンブラックと同等であることが分かった。

4. 結び

本研究によって、メタン直接分解反応によって得られる固体炭素の各種物性が明らかとなった。固体炭素を工業的に利用するためには、粒子径の均一化を図る必要があると考えられる。また、リチウムイオン電池や燃料電池の電極材料として利用するためには灰分量の低減が必要であると考えられる。また、カーボンブラックと同程度の体積抵抗率であるため、導電性や熱伝導性材料への利用が期待される。

付記

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の2019年度から2022年度の委託事業を受けて実施した。

文献

1) The National Hydrogen Strategy, 28(2020)