

研究ノート

メタン直接分解用めっき触媒の条件検討

中川俊輔^{*1}、青井昌子^{*2}、山口梨斎^{*2}、鈴木正史^{*2}、濱口裕昭^{*3}

Consideration of the Plating Methane Decomposition Catalyst's Conditions

Shunsuke NAKAGAWA^{*1}, Masako AOI^{*2}, Rise YAMAGUCHI^{*2}, Masashi SUZUKI^{*2}
and Hiroaki HAMAGUCHI^{*3}

Industrial Research Center^{*1,2} Research Support Department^{*3}

CO₂を排出しない水素製造方法としてメタン直接分解が注目されている。本研究では、メタン直接分解に用いるめっき触媒の支持体金属や、めっき厚の検討を行った。支持体金属について、触媒内部に形成されるボイドの大きさやメタン分解反応による水素生成量から、ニッケル銅合金であるモネルが適していることがわかった。また、触媒のめっき厚について比較した結果、めっき厚 5μm 以上では触媒内部に粗大なボイドが形成されることがわかった。

1. はじめに

2050 年カーボンニュートラル達成のため、CO₂を排出しないエネルギー源として水素の活用が進められている。メタン直接分解により製造された水素はターコイズ水素と呼ばれ、メタンを水素と固体の炭素に分解することから、CO₂を排出することなく水素を製造できる方法として注目されている¹⁾。

我々はこれまで重点研究プロジェクトⅡ期、NEDO 事業²⁾でターコイズ水素の製造について検討を重ねてきた。その中で銅板にニッケルめっきを行った触媒や、ニッケル板に銅めっきおよびニッケルめっきを行った触媒が、ニッケル板単体に比べ高いメタン分解活性を示し、長時間性能が劣化しにくいことを見出している。一方で、本触媒を用いて製造された炭素には、めっきが脱落したと考えられる大きな金属片が混入するという問題があった。そこで本研究では触媒性能とめっきの剥離を調査することを目的に、支持体金属やめっき厚の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 触媒の調製

触媒には φ0.5mm のニッケル銅合金(モネル、コンスタンタン)に銅めっきおよびニッケルめっきをそれぞれ 2.5μm、5μm、10μm ずつ行ったもの、φ0.6mm のニッケル鉄合金(パーマロイ)線に銅めっきおよびニッケルめっきをそれぞれ 2.5μm ずつ行ったものを用いた。触媒断面の模式図を図 1 に示し、モネルに銅めっきおよびニッケルめっきを 10μm ずつ行った触媒の反応前の断面を

図 2 に示す。



図 1 触媒断面模式図

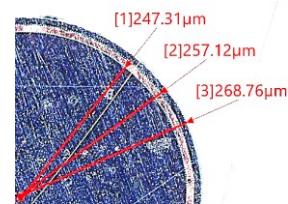


図 2 触媒断面写真

2.2 メタン分解反応試験

触媒評価はタンデム μ -リアクター(フロンティア・ラボ(株) Rx-3050TR)にて 800°Cで反応を行い、水素の生成量を熱伝導度検出器(ジーエルサイエンス(株) GC3210)により測定した。反応前に水素流通下 700°Cにて 20 分間還元処理を行い、メタン分解反応時はメタンを 5mL/min にて流通させ反応を行った。

2.3 触媒の観察

触媒の観察はデジタルマイクロスコープ((株)キーエンス VHX-8000)、走査型電子顕微鏡(日本電子(株) JSM-6510A)にて行い、元素分析はエネルギー分散型 X 線分析装置(日本電子(株) JED-2300)にて行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 支持体金属の評価

支持体金属による影響を比較するため、めっき厚 2.5μm ずつの各触媒でメタン分解反応を行った結果を図 3 に示す。メタン分解反応による水素生成量はパーマロイ、モネル、コンスタンタンの順に多かった。

*1 産業技術センター 化学材料室 (現技術支援部 試作評価室) *2 産業技術センター 化学材料室

*3 技術支援部 計測分析室

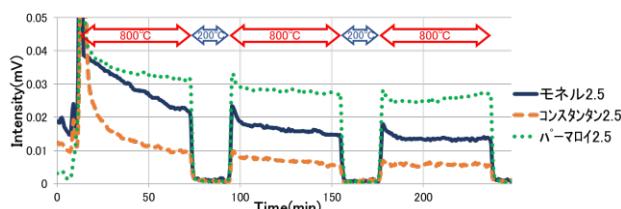


図3 各触媒でのメタン分解反応の比較

反応後の触媒断面と元素分析結果を図4に示す。モネル、コンスタンタンは小さなボイドが間隔を空けて形成された。また、元素分析結果からニッケルめっきおよび銅めっきがそれぞれ拡散していた。パーマロイは連続したボイドが形成され、めっき層は支持体金属から剥離していた。また、銅めっきは支持体金属には拡散せず、ニッケルめっきと銅めっきのみが相互拡散していた。

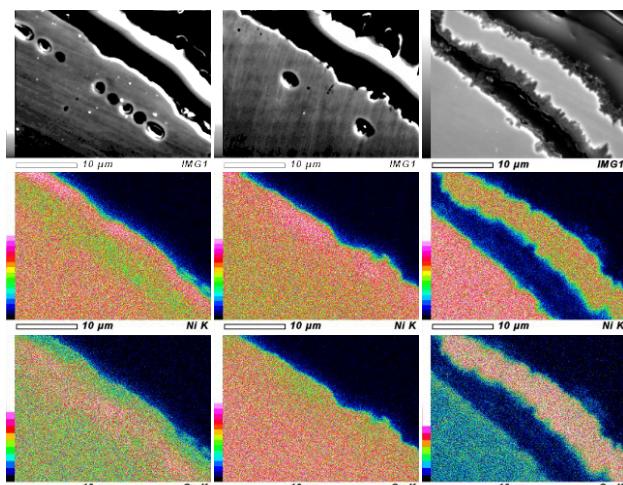


図4 反応後の触媒断面の顕微鏡写真

これらの結果からパーマロイは水素生成量が一番多いが、めっき脱落の可能性が高いため、支持体金属としてはモネルが適していると考えられる。

3.2 めっき厚の評価

めっき厚による影響を比較するため、めっき厚 2.5μm、5μm、10μm のモネル、コンスタンタンを用いてメタン分解反応を行った結果を図5に示す。

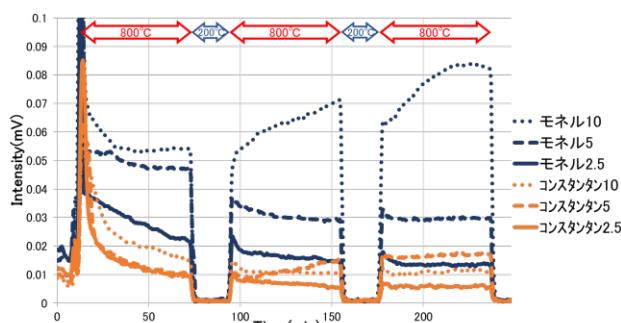


図5 メタン分解反応へのめっき厚の影響

モネルでは 10μm、5μm、2.5μm の順に水素生成量が多くかった。コンスタンタンは途中で 10μm、5μm が逆転したもののが 2.5μm の水素生成量が最も少なかった。また、同じめっき厚のモネルとコンスタンタンを比較すると全てのめっき厚においてモネルの水素生成量が多かった。

反応後の触媒断面を図6に示す。モネル、コンスタンタン共に 5μm、10μm は 2.5μm に比べて粗大なボイドが形成された。また、元素分析結果からニッケルめっきおよび銅めっきがそれぞれ拡散し、銅めっきのあった位置にボイドが形成されていることがわかった。

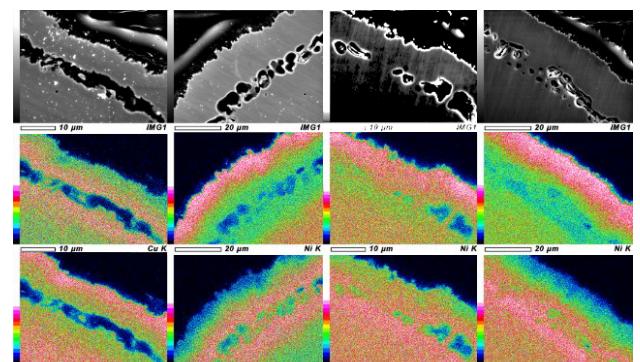


図6 反応後の触媒断面の顕微鏡写真

これらの結果からめっきの剥離原因となり得る粗大なボイドの形成を避けるためにはめっき厚を 5μm 未満にする必要がある。

また、粗大なボイドが形成された触媒はメタン分解活性が高かったことから、銅めっきの拡散による触媒内部へのボイドの形成が触媒の表面積を増加させ、それにより触媒活性が向上したと考えられる。

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) めっき触媒の支持体金属の比較を行った結果、モネルが適していることがわかった。
- (2) めっき厚の比較を行った結果 5μm 以上では触媒内部に粗大なボイドが形成されることがわかった。
- (3) 今後はニッケルと銅のめっき厚を分けるなど条件を増やして検討していきたい。

文献

- 1) 鈴木正史: あいち産業科学技術総合センターニュース, 234(9), 5(2021)
- 2) (株)伊原工業: 新エネルギー・産業技術総合開発機構 2021 年度～2022 年度成果報告書, 報告書管理番号 20230000000879