

天然ガス貯蔵用吸着材の開発

Development of Adsorption for Natural Gas Storage

小笠博司*

Hiroshi OGASA

奥 勝*

Masaru OKU

森田善幸*

Yoshiyuki MORITA

向坊長嗣*

Nagatsugu MUKAIBOU

要 旨

天然ガスの主成分であるメタンを効率良く貯蔵するための炭素系吸着材を開発した。初めに吸着材の理想細孔構造をシミュレーションより求め、得られた結果を目標として、ヤシ殻や石炭、炭素系ナノ材料(フラーレン、カーボンナノチューブ)を出発原料として活性炭を調製した。また、調製した活性炭が理想細孔構造であることを TEM 像より確認した。本開発で得られた活性炭のガス貯蔵性能は、3.5MPa の低圧力下において $0.155\text{NL}/\text{cm}^3$ を達成し、この値は天然ガスを高圧(20MPa)で貯蔵する CNG(Compressed Natural Gas)のガス貯蔵量に対して 77.5%であった。また吸着材のメタンガス貯蔵量は、現在報告されている吸着性能の中では世界トップクラスの値を達成した。

ABSTRACT

Carbon adsorption was selected as a means of efficiently storing methane, the main component of natural gas. Simulations were first employed to determine an ideal adsorptive pore structure. The results of the simulations were established as a target in the manufacture of activated carbon, with coconut shell, coal and carbon nano-materials (Buckminsterfullerene, carbon nano-tubes) as starting materials. TEM analysis confirmed that the activated carbon produced in this research possessed the ideal pore structure established as a target. This activated carbon is capable of storing $0.155\text{NL}/\text{cm}^3$ of natural gas at low pressure (3.5MPa). This represents 77.5% of the capacity of high-pressure (20MPa) compressed natural gas (CNG) storage. The material's storage capacity for adsorbed methane gas is in the world's top class of presently reported figures.

1. はじめに

近年、地球環境問題やエネルギー資源枯渇の観点から、自動車における排出ガス低減及び代替燃料へのニーズが高まってきている。このような背景の中で天然ガスを燃料とした自動車は、基本車両とするガソリン自動車に小規模の改造を加えることによって排出ガスを大幅にクリーンな自動車にすることができる。天然ガスを自動車に搭載する場合、Fig. 1に示す3種類の 방법이考案されている。まずCNGは、20MPa もしくは 25MPa の高圧力で燃料を貯蔵するため円筒形の圧力容器が必要になり車両のパッケージ自由度が少ない。また、LNG(Liquefied Natural Gas)は -162°C の低温で燃料を貯蔵するため、燃料容器に特殊な2重構造を必要とする。本研究は、天然ガスを簡便に貯蔵する方法として比較的低压力で効率良く吸着貯蔵する ANG(Adsorbed

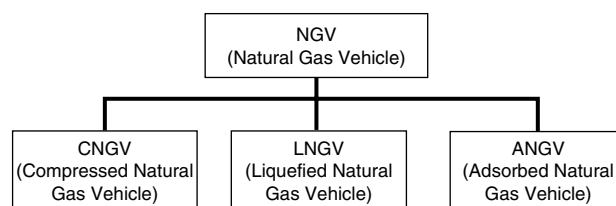


Fig. 1 Fuel storage methods for natural gas vehicles

Natural Gas)に関して、その核技術である吸着材について述べる。

まず、目標とする吸着材の天然ガス貯蔵量は、1998年から Honda において市販している CNG CIVIC GX のガス貯蔵量と同等の 100L 容器、 $20\text{Nm}^3(0.2\text{NL}/\text{cm}^3)$ 、また貯蔵圧力は 3.5MPa に設定した。

2. 吸着材料の開発

吸着材料は、出発原料と処理方法(炭化/賦活方法)を選定し、調製条件に改良を加えることにより開発をおこなった。

2.1. 原料の選定

2.1.1. 活性炭

活性炭の原料は、現在工業的に使用されているものとして植物系と化石燃料系に大きく分類⁽¹⁾できる。植物系は、ヤシ殻(CCS)、木材、パルプなどが代表的な原料であるが、特にヤシ殻は、市場に出回っている活性炭のおよそ30%を占めており、そのほとんどが水処理関係で使用されている。次に化石燃料系は、石炭(Coal)に代表される原料をそのまま活性炭にする場合と石油ピッチやコールタール、合成樹脂などの1次加工した原料を活性炭にする場合がある。本研究では、安価で性能改良を加え易いヤシ殻と原料に不純物の含有が少ない石炭を出発原料として選定した。

2.1.2. 炭素系ナノ材

1985年のフラーレン(C_{60})の発見や1991年のカーボンナノチューブ(CNT)の発見によって炭素系ナノ材料は、近年多量合成技術の研究と応用技術開発が活発におこなわれている。このような動向の中で、カーボンナノチューブを水素貯蔵に利用する研究が数多く発表⁽²⁾されている。本研究においては、水素分子より吸着エネルギーが大きいメタン分子に対して充分吸着効果が期待できると考えカーボンナノチューブとフラーレンを原料として選定した。

2.2. 吸着材の製法

2.2.1. 炭化/賦活方法

原料を吸着材にするには、炭化と賦活が必要である。炭化は原料を炭素化し、賦活は炭化した材料に細孔を成長させる工程である。活性炭は通常前記2工程から製造するが、炭素系ナノ材料は原料の時点で既に炭素化しているため賦活処理のみで吸着材にすることができる。賦活の工程はガス賦活と薬品賦活に分類⁽¹⁾される。ガス賦活は、賦活媒体として水蒸気や炭酸ガスなどが考案されており、細孔成長のメカニズムは、原料表面からガスで侵食する手法である。水蒸気賦活は工程が安価であるため最も多く工業的に採用されている。

一方、薬品賦活はKOHやリン酸などが考案されており、細孔成長のメカニズムは原料表面及び内部から薬品によって侵食及びグラファイト層を広げる手法である。薬品賦活は、賦活媒体の薬品が高価であり、また賦活後に処理が必要なことから工業的にはあまり多く使用されていない⁽¹⁾。本研究では賦活手法として代表的な水蒸気賦活とKOH賦活の2種類を選定して吸着材を調製した。Fig. 2に水蒸気とKOH賦活のメカニズムを示す。

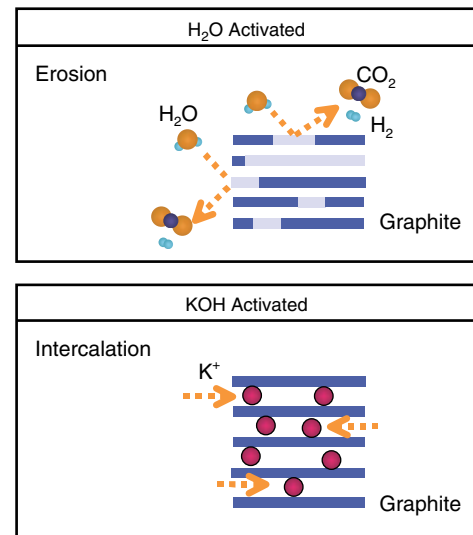


Fig. 2 Mechanism for Activation

2.2.2. 成形体の製作方法

炭化/賦活工程が終わった吸着材は、粉体もしくは顆粒の状態である。これを燃料タンクにパッケージする場合、装てん時に破損を防止する形態が必要である。また自動車への搭載部品であるため、走行時の振動や温度、湿度に影響を受けない形態が求められる。更に、ガソリン用キャニスタと同様に吸着/脱離繰返し試験によって吸着材が微粉化することを防止する構造が求められる。これらの要求性能より粉体もしくは粒状の吸着材を成形体(モノリス)に加工した。成形プロセスを Fig. 3 に示す。

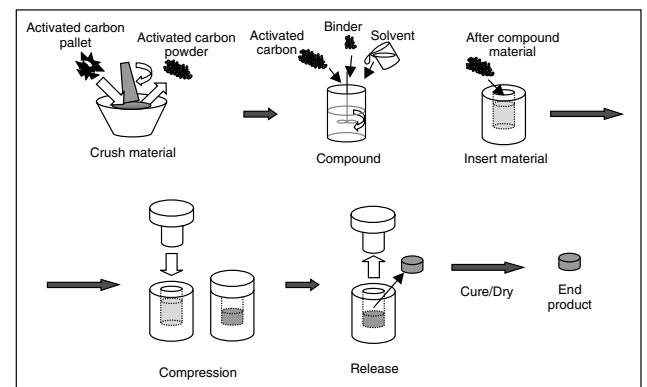


Fig. 3 Molding process of monolith

3. 吸着シミュレーション

吸着シミュレーションは、メタンガス貯蔵に効果がある吸着材の細孔構造を予測し、研究の方向性を得るために用いた。シミュレーションは、Accelrys社(USA)のCerius²を使用してモンテカルロ法より吸着性能を計算した。

3.1. 活性炭

シミュレーションの基本モデルを Fig. 4 に示す。シミュレーションは、このモデル⁽³⁾を使って細孔径を変更し、メタン吸着量を計算した。Fig. 5 に各細孔の吸着状態を示す。計算の結果、メタン分子が理想的に吸着できるのは、グラファイト層間距離(グラファイト直径同士の距離)が約11 Å であることがわかった。これらの結果を細孔径とガス貯蔵量でまとめて Fig. 6 に示す。計算結果よりメタンを最も理想的に貯蔵できる細孔構造は、細孔直径 7.8 Å, その時の比表面積は 2 630m²/g であることがわかった。

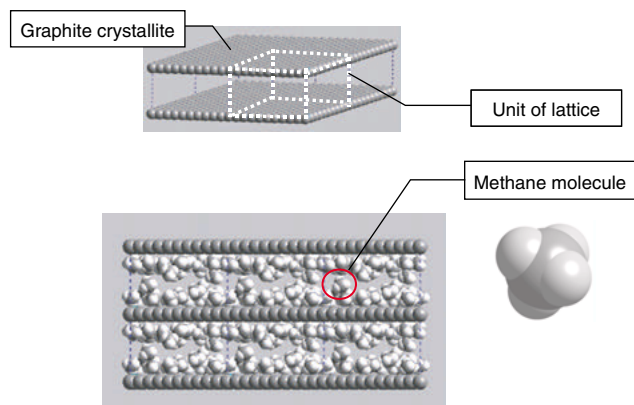


Fig. 4 Basic model of adsorption

Layer distance	Side view	Upper view	Layer distance	Side view	Upper view
4Å			15Å		
8Å			20Å		
11Å			30Å		

Fig. 5 Status of adsorption with change in layer distance

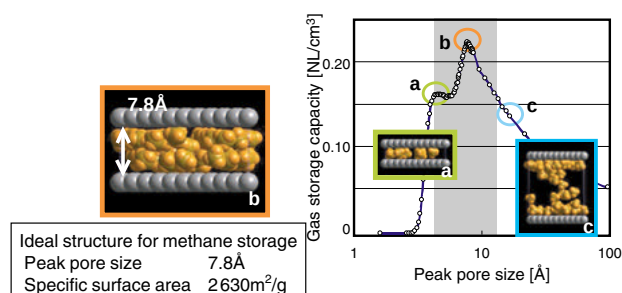


Fig. 6 Pore size and storage capacity

3.2. 炭素系ナノ材料

炭素系ナノ材料は活性炭と同様、吸着モデルを造ってシミュレーションをおこなった。Fig. 7 にシミュレーションモデルを示す。フラーレンやカーボンナノチューブは、モデル製作やシミュレーション方法について未知な部分があるため、設定条件は活性炭に準拠してシミュレーションをおこなった^{(4), (5)}。

Fig. 8 に活性炭とナノ系炭素材料のシミュレーション結果を示す。圧力 3.5MPa において炭素系ナノ材料では CNT が 0.205NL/cm³, 活性炭が 0.216NL/cm³ であり理想的な細孔構造を持つ吸着材は活性炭であることがわかった。

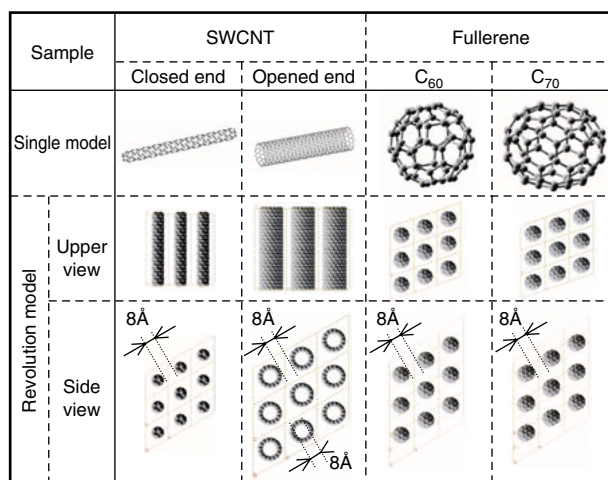


Fig. 7 Adsorption model for nano-carbon materials

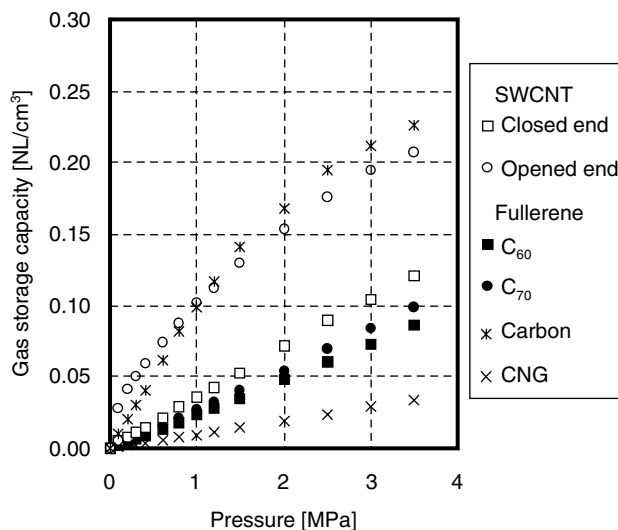


Fig. 8 Results of simulation

4. TEM による表面観察

TEMによる表面観察の目的は、試験に用いた吸着材の内部構造を相対的に比較するためである。また、TEM像は画像解析を加えると細孔状態を把握することができる。

4.1. 活性炭

本研究で評価した2種類の活性炭(ヤシ殻/水蒸気賦活, 石炭/KOH賦活)についてTEMによる表面解析をおこなった。解析結果を Fig. 9 に示す。石炭/KOH 賦活による活性炭は, 吸着シミュレーションで得られた理想細孔構造である細孔直径 $7.8 \text{ \AA}$, 比表面積 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ に近い値に調製できていることが確認できた。それに対してヤシ殻/水蒸気賦活は細孔直径を理想に合わせると比表面積(BET 法による)が小さく, 逆に比表面積を理想に合わせると細孔直径が理想より大きくなり, メタン吸着には適さないことがわかった。

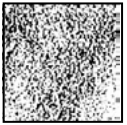
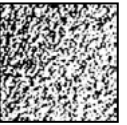
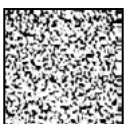
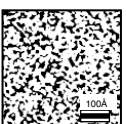
		Specific surface area [m^2/g]		
		1800	2600	3000
Coal + KOH	TEM image			
	Pick pore size [$\text{\AA}$]	8	8.8	10
CCS + H ₂ O	TEM image			
	Peak pore size [$\text{\AA}$]	10.6	11.6	14

Fig. 9 TEM image of activated carbon

4.2. 炭素系ナノ材料

C_{60} は, 合成しただけでは6員環と5員環で構成されていて非常に安定な構造⁽⁵⁾をもっている。この安定した構造に対して賦活処理を加えるとメタンに対して有効な吸着サイトを得られることが発表⁽⁶⁾されている。本研究では, 賦活前後の表面状態を比較して賦活による変化を確認した。 C_{60} の TEM 解析結果を Fig. 10 に示す。

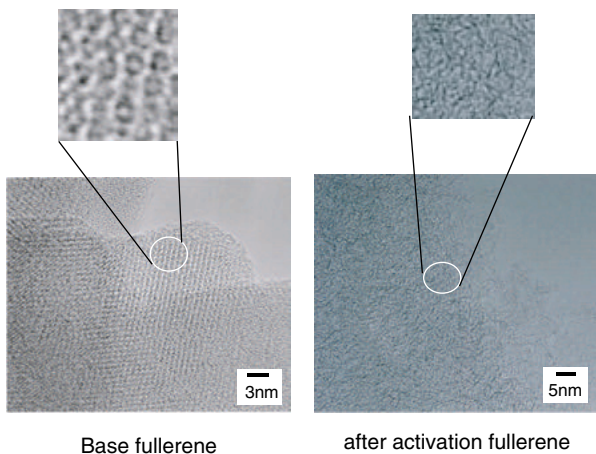


Fig. 10 TEM image of fullerene

賦活処理前は, きれいな規則正しいグラファイト結晶子を確認できたが, 賦活処理後はまったく確認することが出来なかった。この結果から, 賦活処理後の C_{60} はきれいなサッカーボール構造を維持しておらず, 炭素原子がアモルファス状に凝集していると考えられる。このアモルファス状の構造がなぜメタン吸着に対して効果があるのか現段階では理論的に解明できていないが, 明白な構造変化は確認できた。Fig. 11 に賦活条件を変えたフラーレンの測定結果を示す。

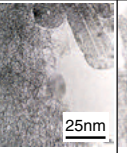
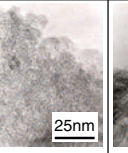
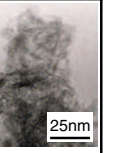
Specific surface area (m^2/g)	1122	1363	2346	2594
Storage capacity (NL/cm^3)	0.115	0.105	0.111	0.113
Adsorption ability (NL/g)	0.13	0.14	0.20	0.25
Bulk density (g/cm^3)	0.699	0.565	0.413	0.335
TEM image				

Fig. 11 Analysis of pore structure for activated fullerene

次にカーボンナノチューブのTEM解析結果を Fig. 12 に示す。カーボンナノチューブは, チューブの層数によってシングルウォール(SWCNT), ダブルウォール(DWCNT), マルチウォール(MWCNT)に分類⁽²⁾されるが, 炭素密度に対するメタン吸着量を考えると SWCNT が最も効果的であることがシミュレーション結果からわかっている。しかし, SWCNT だけを合成することは非常に難しく MWCNT や C_{60} が混在していることもめずらしくはない。したがって, 今回評価した試料の品質を確認するために TEM で解析をおこなった。(Fig. 12)その結果, 少量の触媒残さが認められたが, チューブ直径は $15 \text{ \AA}$ で均一に合成されており, またMWCNTなどが混在することも無く非常に高い品質の試料であることが確認できた。

Propellant fouling of catalytic

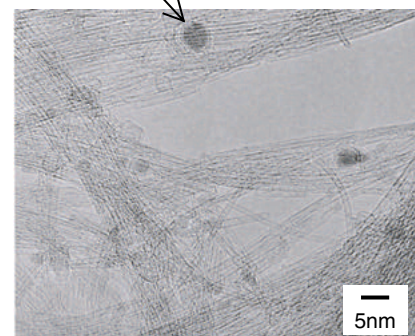


Fig. 12 TEM image of CNT

5. 細孔分析

TEM像から画像処理を施し、それより計算した活性炭の細孔分布をFig. 13に示す。計算結果より、シミュレーションにおける理想的な細孔直径は 7.8 Å が均一に存在する場合であるが、実際の活性炭は細孔径に分布をもっており、ガス貯蔵量を予測する場合は分布を考慮する必要がある。分析結果より石炭／KOH 賦活の活性炭は、細孔直径ピークが理想細孔直径と同一の 7.8 Å になっていることが確認でき、また細孔径分布もヤシ殻／水蒸気賦活よりシャープに分布させることができ、理想状態に近い活性炭が得られたと考える。

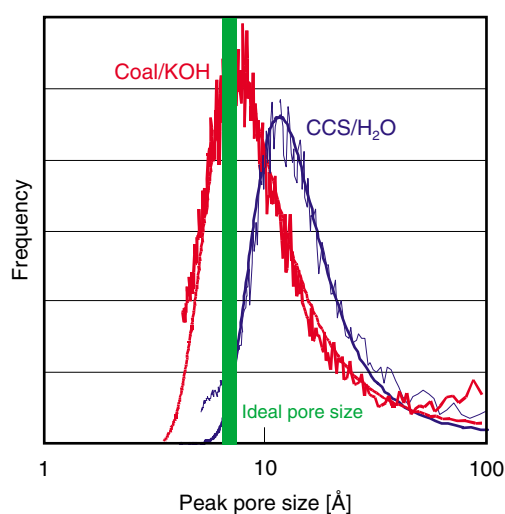


Fig. 13 Pore size distribution

6. 吸着性能評価

6.1. 活性炭

モノリスにした活性炭のメタンに対する吸着試験結果をFig. 14に示す。活性炭の改良は、大きく3stepに分けられ、改良の核技術である賦活条件(温度, 時間 etc.)は、賦活度として表現している。この賦活度は活性炭のかさ密度と非常によく相関がとれている。まず, step1ではヤシ殻／水蒸気賦活で賦活度に改良を加えた。その結果ヤシ殻の傾向がよく解り、吸着性能を見極めることができた。

次に step2 では、活性炭の原料及び賦活手法を変更することで step1 よりも大幅な性能向上が認められた。そのため step3 は、step2 に対して更に石炭原料及び賦活度の見直しをおこなった。その結果、活性炭のメタンガス貯蔵量は 0.155NL/cm³ を達成し、この値は目標ガス貯蔵量の 77.5% であった。

6.2. 炭素系ナノ材料

炭素系ナノ材料の吸着試験結果を Fig. 15 に示す。

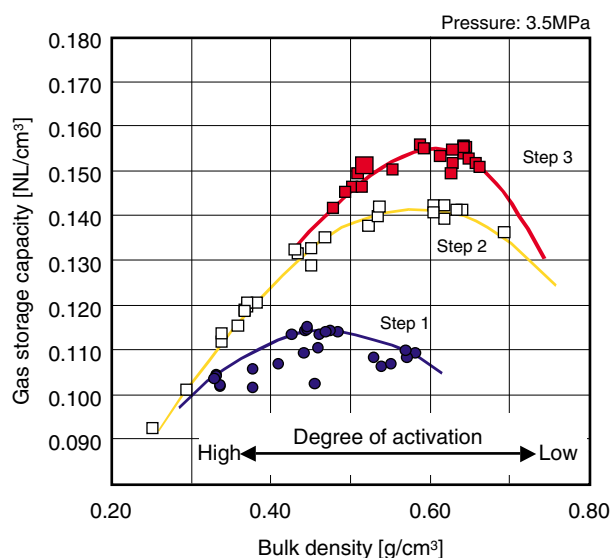


Fig. 14 Adsorption performance of activated carbon

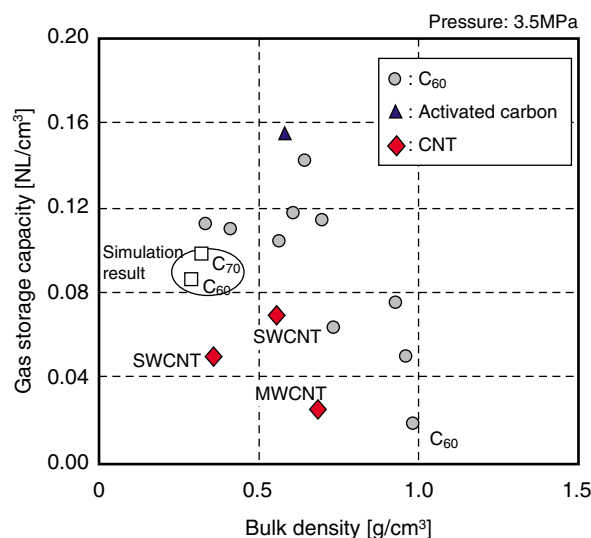


Fig. 15 Adsorption performance of nano-carbon

炭素系ナノ材料は、原料の段階で合成工程により炭素化されているため賦活処理のみで吸着材に調製した。炭素系ナノ材料の吸着試験結果は、活性炭に対して SWCNT 及び MWCNT は約50%のガス貯蔵量しか得られなかったが、C₆₀ は活性炭とほぼ同等の値を達成した。

7. 吸着性能の位置付け

メタン用吸着材に関する性能比較を Fig. 16^{(7)~(10)}に示す。メタンに関する吸着評価は、水素吸蔵と同様で世界的に評価基準が無いとため、測定法によって多少の誤差を生じる可能性はあるが、今までの研究発表値と比較した結果、本研究における成果は、世界でもトップレベルの位置付けにあることが確認できた。

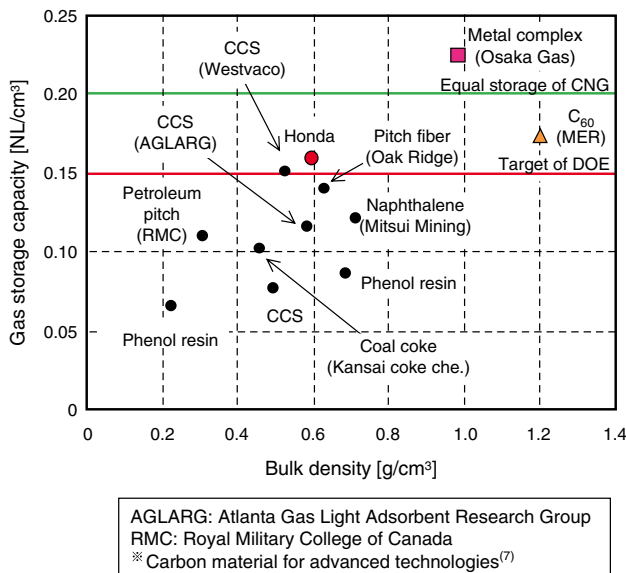


Fig. 16 Comparison of methane storage capacity

8. まとめ

本研究開発で得られた成果を以下にまとめる。

- (1) 活性炭を使ったメタンガス貯蔵量は、3.5MPa圧力下で0.155NL/cm³であり、これは目標としている容器100L、圧力20MPaのCNGに対して77.5%のガス貯蔵量であった。
- (2) 炭素系ナノ材料を吸着材として応用する研究は、C₆₀について活性炭とほぼ同等の性能を得ることができた。
- (3) 吸着シミュレーションの計算結果より、理想的なグラフアイト構造におけるメタンガス貯蔵量は、0.216NL/cm³であり、そのときの細孔構造は細孔直径7.8 Å、比表面積2630m²/gであった。

尚、本研究開発は(財)日本自動車研究所(JARI)経由新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの補助金をもとに研究した「高効率クリーンエネルギー自動車の研究開発」の中で平成9年度～平成14年度までの研究成果をまとめたものである。

9. 謝辞

本研究を進めるに当たってアドバイスいただいたJARIおよびNEDOの委員会にはこの場を借りてお礼を申し上げます。また、貴重なアドバイスをいただいた岡山大学工学部阪田教授をはじめご協力頂いた研究機関の多くの方々にもこの場を借りてお礼を申し上げます。

参考文献

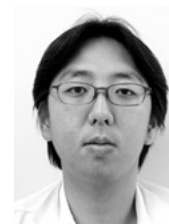
- (1) 真田雄三, 鈴木基之, 藤元薫: 活性炭, 講談社
- (2) 田中一義: カーボンナノチューブ, 化学同人

- (3) Kimberly R. Matraga, Alan L. Myers and Eduardo D. Glandt: Storage of Natural Gas by Adsorption on Activated Carbon, Chemical Engineering Science, Vol. No.7, pp.1569-1579
- (4) 篠原久典, 斎藤弥八: フラーレンの化学と物理, 名古屋大学出版会
- (5) 谷垣勝巳, 菊池耕一ほか: フラーレン, 産業図書
- (6) 「炭素系高機能材料ナノテクノロジー」ワークショップ予稿集, 平成13年4月25日, NEDO主催
- (7) Timothy D. Burchell: Carbon Materials for Advanced technologies.
- (8) Gas Storage Workshop 予稿集, Royal Military College of Canada, JUL. 2001
- (9) Tim Burchell and Mike Rogers: Low Pressure Storage of Natural Gas Vehicular Applications, SAE paper2000-01-2205
- (10) 「高効率クリーンエネルギー自動車の研究開発」成果報告書, ANG エンジン搭載ハイブリッド乗用車の開発(平成9年度～平成14年度), NEDO発行

■ 著 者 ■



小 笠 博 司



森 田 善 幸



奥 勝



向 坊 長 嗣