

〈一般研究課題〉 炭素材料を用いた低圧メタン吸着材料の開発

助成研究者 名古屋大学 神本 祐樹



## 炭素材料を用いた低圧メタン吸着材料の開発

神本 祐樹  
(名古屋大学)

### Development of Carbon Adsorbent for Methane at Low pressure

Yuki Kamimoto  
(Nagoya University)

#### Abstract :

Methane is the higher ratio of reserve-production than fuel oil, it has been regarded as a future energy source for vehicles. However, how to store efficiently methane has not been established, it is the most important issue for the popularization of the natural gas vehicle. In this study, we synthesized carbon adsorbent for methane at the low pressure, examined the surface property of the adsorbent. activated carbon modified with MgO particle and functional group had not increased methane adsorption capacity at lower than 1 MPa. It is suggested that surface morphology is the important factor of methane adsorption capacity, micropore morphology and surface area is the most effective factor for low pressure methane adsorption.

#### 1. はじめに(背景と目的)

中国やインドなどのアジアを中心とした新興国の消費量の増加から、2030年の世界のエネルギー消費量は2007年比で約1.4倍になると予想されている。一方、日本は世界第3位のエネルギー消費国でありながらエネルギー自給率が低いと、世界情勢の影響を受けやすい。1973年、1978年に起きた2度の石油危機を契機にエネルギー安全保障のためにエネルギーの多様化の必要性が認識されるようになり、一次エネルギーにおける石油の比率が減少した。しかし、日本のエネルギーは依然として化石燃料の輸入に支えられており、価格の高騰や石油埋蔵国の政情不安などの大きなリスクを抱えていたため、石油に代替するエネルギー資源の開発・導入が急務となっている。

近年、エネルギーの多様化および環境負荷低減の観点からメタンが注目されている。天然ガス（主成分はメタン）の可採年数は60年と予想されていたが、シェールガスやメタンハイドレートといった非在来型天然ガス資源やバイオマスの開発技術の進歩によって、供給量は伸びると見込まれている。また、メタンは石油に比べて燃焼時の二酸化炭素排出量が60～70%であり、すす等の微粒子、硫黄酸化物も発生しないという優れた環境特性を持っている。メタンは最も単純な構造の炭化水素であり、化学式は $\text{CH}_4$ である。メタンの分子構造は、炭素の正四面体方向に水素が結合するため、対称性が極めて高い球状の構造で安定となる。そのため、他のアルカンに比べて極めて安定性が高い無極性分子であるため、沸点は $-161.5^\circ\text{C}$ であり、常温・常圧では気体として存在する。

現在、次世代自動車として電気自動車の研究開発が進められているが、電気自動車のエネルギー源として期待されるLi二次電池は、安定性もさることながらエネルギー密度が目標に到達していない。また、東日本大震災以降の電力事情の変化によるエネルギーバランスが変化から、シェールガスやメタン発酵などのメタンガス生成技術の向上から、メタンガスは安価な安定供給が予想される。メタンガスはガソリンエンジンでの使用が可能であり、寒冷地ではエネルギー貯蔵や熱エネルギーマネジメントなどから電気自動車よりも優位である。

しかしながら、気体燃料ガスの貯蔵の研究は水素やプロパンが先行しており、メタンの効率的な貯蔵方法の研究は進んでいない。現在一般的に用いられている技術として、圧縮貯蔵法と液化貯蔵法がある。液化貯蔵法とは、メタンを約 $-160^\circ\text{C}$ に冷却し、液化して貯蔵する技術である。液化することで体積が気体と比べ、約600分の1となり、天然ガスの輸送船などで液化貯蔵が用いられているが、極低温にするための冷却設備が必要であり、輸送コストが高くなっている。圧縮貯蔵法は、メタンを高圧力（約20MPa）で耐圧容器に圧縮して貯蔵する技術であり、天然ガス自動車の燃料タンクなどに用いられる。しかし、高圧力でガスを充填しているため、貯蔵容器が大型もしくは重厚になる。

ガス貯蔵に際しては、日本の高圧ガス保安法などの法規制が存在し、常用の温度、または温度 $35^\circ\text{C}$ で圧力が1MPa以上の圧縮ガスが「高圧ガス」として定義され、高圧ガスの製造・貯蔵・販売には許可・届出が必要と規定されている。また、労働安全衛生法では第二種圧力容器（ゲージ圧0.2MPa以上の気体をその内部に保有する容器のうち、①内容積が $0.04\text{ m}^3$ 以上の容器、②胴内径が200 mm以上かつ長さが1000 mm以上の容器）に区分される圧力容器の製造時における検査、年1回の定期自主点検等が義務付けられている。高圧ガス保安法の対象外である1MPa未満で、メタンを気体としてタンクに充填した場合のエネルギー密度が低く、メタンを吸着材料に吸着させて高密度に保持する必要がある。安価かつ高性能なメタン吸着材料の開発は必要不可欠であるが、メタンガスを低圧貯蔵する研究例は少ない<sup>1)</sup>。

活性炭などの炭素表面へのメタンの吸着については、報告が行われているが、メタン吸着に及ぼす因子についての研究は少なく、吸着材料の開発が進んでいない。本研究では、炭素材料のメタン吸着能に及ぼす表面特性と細孔径などの物性などの影響を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 メタン吸着量評価

本研究で用いたメタン吸着量評価装置を図1に示す。容器Aおよび容器Bの容積をそれぞれ $V_A$ 、

$V_B$ とし、インキュベータの設定温度は25℃とした。容器Bに吸着材を充填し、バルブ I を閉じる。その後、容器Aに圧力 $P_S$ (1MPa)でガスを充填し、バルブ II を閉じる。気体の状態方程式を用いて気相に存在するモル数( $n_S$ )を算出する。次に、バルブ I を開放し試料にガスを吸着させる。系が平衡に達したら、その時の平衡圧力 $P_E$ を測定し、再び気相にあるガスのモル数( $n_E$ )を求める。初めと終わりとのモル数の差が、気相から吸着材に吸着された量( $n_{ad}$ )として算出し、メタン吸着量として評価する。Rは気体定数とし、 $P_E$ が0.95MPa以上で実験を終了した。

$$n_S = \frac{P_S V_A}{RT}$$

$$n_E = \frac{P_E (V_A + V_B)}{RT}$$

$$n_{ad} = n_S - n_E$$

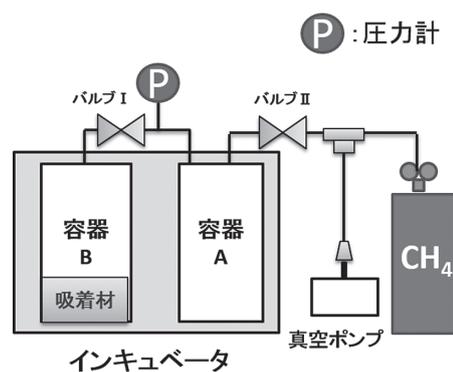


図1 メタン吸着量測定装置

## 2.2 メタン吸着材

本研究でメタン吸着材としてヤシ殻活性炭と多層カーボンナノチューブ(CNT)、単層CNT、リグニンを原料としてアルカリ賦活法にて作成した活性炭を用いた。吸着材の比表面積は、吸脱着測定装置BELSORP-miniII、マイクロトラック・ベル)を用いて窒素の吸脱着等温線をBET法で解析して算出した。同様に細孔容量についても、算出した。活性炭や活性炭の表面修飾による化合物の同定にはX線回折法(XRD-6100、島津製作所、XRD)を用い、示唆熱分析には、超高感度示唆熱量計(DSC3200SA、ブルカー・エイエックス)を用いた。表面観察ならびに表面の元素分析には、電界放射型分析走査型電子顕微鏡(JSM-6330F&JED-2140GS、日本電子、SEM)を用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 表面特性がメタン吸着に及ぼす影響

活性炭素繊維表面に酸化マグネシウム(MgO)を修飾することで、メタン吸着能が向上することが報告されている<sup>2)</sup>。また、官能基を活性炭表面に修飾した場合にもメタン吸着能が向上することが報告されている<sup>3)</sup>。それらの研究では1MPa未満の領域でのメタン吸着特性は十分に評価されているとはいえない。本研究ではMgOや官能基を表面に修飾した活性炭を作製し、1MPa未満でのメタン吸着特性を評価した。

MgO修飾活性炭(MgO-AC)は、ヤシ殻活性炭(GG8/70、クラレケミカル)を120℃で24h乾燥し、活性炭に吸着されていた水蒸気等の不純物を除去した後に、 $Mg(NO_3)_2$ 溶液に含浸し、真空状態で24h静置し細孔内に $Mg(NO_3)_2$ 溶液を浸透させた。活性炭を取り出した後に大気雰囲気下で熱処理を行い、 $Mg(NO_3)_2$ をMgOとした。同様に、シランカップリング反応によって、オクタデシルシリル( $C_{18}H_{37}Si$ 、ODS)やフッ化アルキルシラン( $C_{13}H_{13}F_{17}O_3Si$ 、FAS)を表面に修飾した。表面修飾の状態をXRDを用いて分析したが、MgOのみピークを確認できた。1mol/Lの $Mg(NO_3)_2$ の溶液を用

いて作製したMgO-ACのMgをSEM-EDSで観察し、MgOの活性炭表面での修飾・分布状況を観察した(図2)。

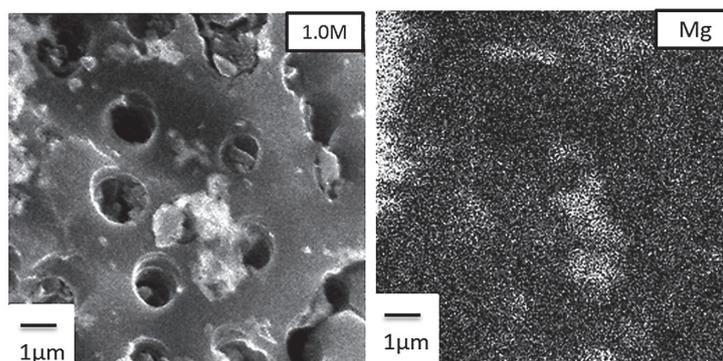


図2 MgO修飾活性炭の表面でのMg

孔入口部にMgの進入が確認された。図2からは閉塞している孔は確認できなかったが、MgOの析出による細孔の閉塞が予想される。孔入口部分にMgOが確認できた理由として、細孔内部の水分を蒸発させる際に、 $Mg(NO_3)_2$ が水分と共に孔入口に移動したと考えられる。活性炭表面にMgOが塊として存在した理由も水分蒸発と共に $Mg(NO_3)_2$ が移動したためであると考えられる。Mg( $NO_3$ )<sub>2</sub>溶液の濃度を変化させて種々のMgO-ACを作製し、メタン吸着量を測定した。その結果を図3に示す。Mg( $NO_3$ )<sub>2</sub>の濃度が低い方が吸着量が増加する傾向が示された。しかしながら、その差はわずかであり、活性炭のメタン吸着量を著しく向上させることは出来なかった。同様に官能基を付与した活性炭も、官能基の付与によるメタン吸着能の向上はわずかであり、表面修飾以外の方法の検討が必要であるといえる。既存の報告は、本研究で対象とした圧力範囲よりも高い圧力で行っており、メタンと表面修飾との結合には、多くのエネルギーが必要となることが示唆される。

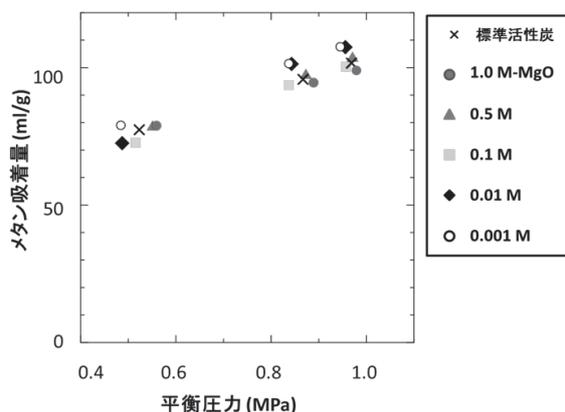


図3 MgO修飾活性炭のメタン吸着量

### 3.2 炭素材料の比表面積が1MPaでのメタン吸着量に及ぼす影響

メタンは、吸着材表面には物理的吸着することが知られている。そのため、吸着容量に及ぼす因子として吸着材の表面積がある。CNTと活性炭の比表面積と吸着容量の関係を表1に示す。単層CNTと活性炭の比表面積はおおよそ同程度であったが、活性炭の吸着量が単層CNTの約2倍であった。単層CNTの内径がおおよそ2nm程度であり、活性炭の細孔径が0.6nmであったことから、メタン吸着に対して細孔径の影響が示唆された。

表1 カーボンナノチューブと活性炭のメタン吸着量

		多層CNT		単層CNT	活性炭
比表面積	( $m^2/g$ )	13	260	1000	920
吸着量	( $mL/g$ )	5.702	9.094	39.75	73.51

細孔径がメタン吸着量への影響を評価するために、比表面積ならびに細孔径を変化させた活性炭を作製し、メタン吸着量を測定した。原料をリグニンとし、薬品賦活法を用いて活性炭を作製した。賦活剤は、80wt%塩化亜鉛( $ZnCl_2$ )水溶液および50wt%水酸化カリウム(KOH)の水溶液を用いた。原料のリグニンに賦活剤を含浸し、120℃で24時間乾燥した。その含浸試料をアルミナ製の反応管に充填し、Ar雰囲気下で昇温速度150℃/hで任意の賦活温度まで昇温し、1時間保持して炭化・賦活処理を行った。その後、Ar雰囲気下で室温まで冷却して炭化物を取り出した。得られた炭化物を3N-塩酸(HCl)と蒸留水で洗浄し、乾燥して活性炭を得た。ここで、含浸率(IR)は賦活剤の重量をリグニンの重量で除した値と定義し、以下に示す。

$$IR = \frac{W_{act}}{W_{lig}}$$

$W_{act}$ は賦活剤の重量(g)、 $W_{lig}$ はリグニンの重量(g)である。炭化・賦活条件はIRを1~7および賦活温度400℃~800℃とした。IRを変化させて調製した活性炭の細孔構造評価を行いIRの最適値を決定した後、賦活温度を変化させた試料を調製した。

IRが比表面積に及ぼす影響を図4に示す。この時の賦活温度は500℃とした。賦活剤として塩化亜鉛を用いた場合、IR=4まではIRの増加に伴い比表面積は増加した。しかし、IR=4で最大値(884 $m^2/g$ )となった後は、比表面積はやや減少した。賦活剤として水酸化カリウムを用いた場合も塩化亜鉛の場合と同様にIRの増加に伴い比表面積は、IR=5までは増加したが、その後はわずかに減少した。

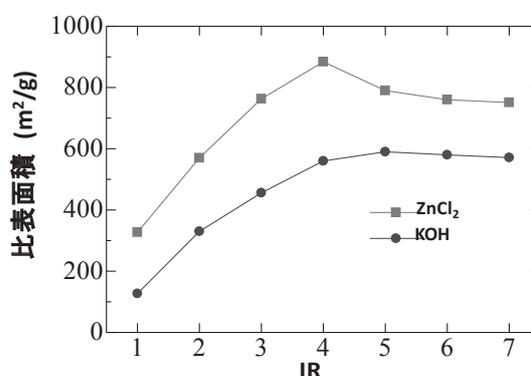


図4 含浸率が比表面積に及ぼす影響

図5にIRが細孔容積に及ぼす影響を示す。どちらの賦活剤を用いた場合でも、IRの増加に伴いメソ孔容積および細孔容積(メソ孔容積とマイクロ孔容積の和)は増加した。しかし、マイクロ孔容積はIRが一定値を超えると減少した。塩化亜鉛で賦活した活性炭(図5(a))では、IR=3まではマイクロ孔容積は増加しているがそれ以上では減少した。水酸化カリウムを用いた場合(図5(b))でも、同様の傾向を示しIR=5までは増加した後、マイクロ孔容積は減少した。賦活温度500℃の条件では賦活剤として塩化亜鉛を用いた場合の方が、比表面積および細孔容積が大きくなった。以上の結果から、IRの増加に伴い賦活が進行することで、まず微細な細孔が成長し、マイクロ孔容積が大きくなり比表面積が増加する。しかし、IRが一定値を超えると、マイクロ孔の増加・拡大に伴い、そ

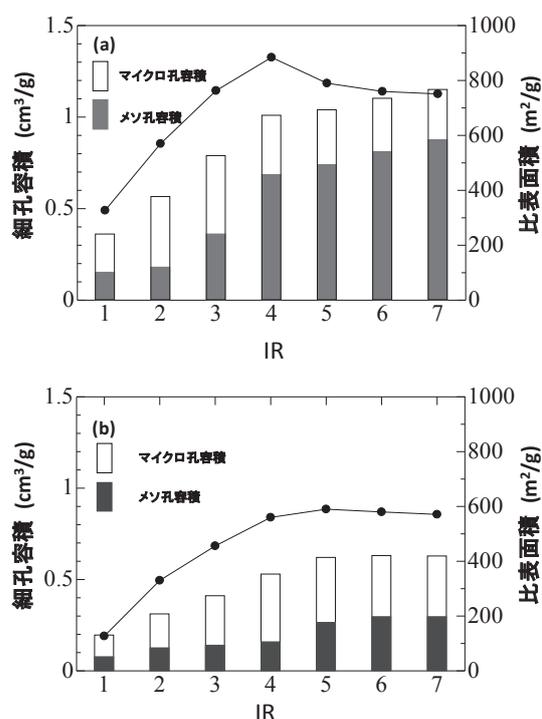


図5 含浸率が細孔容積に及ぼす影響

それぞれの細孔の間が浸食されることで細孔が結合し、比表面積が減少したと考えられる。

賦活温度が比表面積に及ぼす影響を図6に示す。この時のIRは3.11からそれぞれの賦活剤で比表面積が最大値となるIR値とした。塩化亜鉛では4、水酸化カリウムは5とした。賦活剤として塩化亜鉛を用いた場合では、賦活温度500℃で比表面積が増加し、その後は減少した。水酸化カリウムを用いた場合は、賦活温度400℃から500℃にかけて大幅に比表面積が増加し、その後も賦活温度は

700℃まで増加した。賦活温度800℃では比表面積は減少した。また、賦活温度400℃の比表面積は非常に小さいことから、賦活が進行していないことが分かる。賦活剤によって比表面積が最大となる賦活温度は異なるが、これは賦活機構の違いによるものだと考えられる。塩化亜鉛を賦活剤として用いた場合は、賦活温度が増加するにつれて、メソ孔容積は増加した。マイクロ孔容積は賦活温度500℃までは増加したが、それ以上賦活温度を上げても変化が見られなかった。一方、水酸化カリウムを用いた場合は、500℃～700℃まではわずかにメソ孔容積減少し、マイクロ孔容積は増加した。そして、賦活温度800℃でメソ孔容積が大幅に増加し、マイクロ孔容積は減少した。表2に市販活性炭(GG8/70)と調製活性炭の細孔構造物性値を示す。賦活剤によって細孔構造に与える影響に違いが現れた。塩化亜鉛を賦活剤として用いた場合は、全細孔容積は大きくなり、メソ孔割合が高くなる傾向となった。水酸化カリウムを賦活剤として用いた時は、マイクロ孔割合が高くなった。また、IRや賦活温度を変化させることで比表面積および細孔容積が制御できることが分かった。

1MPaにおける活性炭のメタン吸着量に及ぼす賦活温度の影響を図7(IR=4 : ZnCl<sub>2</sub>, IR=5 : KOH)に示す。KOHを用いて、IR=5、賦活温度700℃の条件が最も1MPaにおけるメタン吸着量が高い結果となった。KOHを用いてIR=5の時の賦活温度と比表面積、細孔径を表2に示す。これから、細孔径は0.7nmが最適であるといえる。しかしながら、細孔径分布や形状なども1MPaのメタン吸着量に及ぼす因子であると考えられることから、細孔の形状等の差ならぬ検討が必要であるといえる。

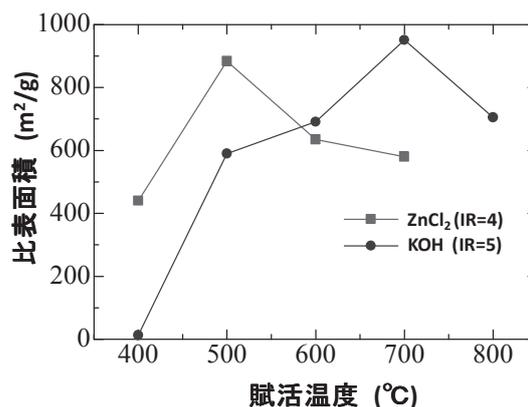


図6 賦活温度が比表面積に及ぼす影響

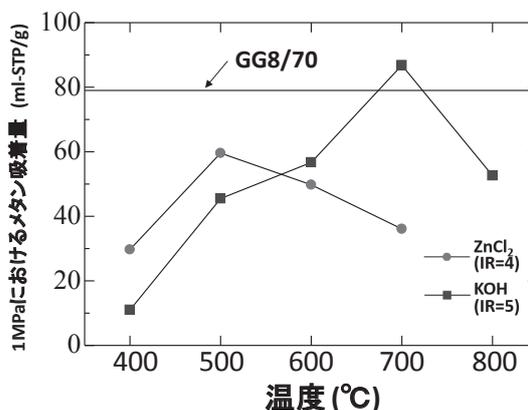


図7 賦活温度が吸着容量に及ぼす影響

表2 賦活温度と比表面積、細孔径がメタン吸着量に及ぼす影響

試料	調製活性炭					GG8/70
	400	500	600	700	800	
賦活温度 (°C)	400	500	600	700	800	
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	12.7	590	691	951	705	920
細孔径 (nm)	1.9	1.3	0.7	0.7	0.6	0.6
吸着容量 (ml/g)	10.46	45.49	59.26	86.80	52.62	73.51

#### 4. まとめ

本研究では、1MPaで高い炭素系吸着材料のメタン吸着能に及ぼす表面特性と細孔径などの物性などの影響を明らかにすることを目的とした。得られた知見を以下に示す。

- 薬品賦活法で活性炭の調製を行った結果、賦活剤の種類、IR、賦活温度を変化させることで、活性炭の比表面積および細孔容積が制御できることが分かった。
- マイクロ孔容積とメタン吸着量に高い相関性が見られ、活性炭を用いたメタン吸着において、比表面積だけではなく、マイクロ孔容積も重要因子であることが示唆された。
- 炭素材料を金属酸化物や官能基の修飾によるメタン吸着量の向上は確認できなかった。

#### 参考文献

- 1) 小笠原博司ら、天然ガス用吸着材の開発、Honda R&D Technical Review、Vol.15、No.2、pp.153-158 (2003)
- 2) K. Kaneko etc., Enhancement Effect of Micropore Filling for Supercritical Methane by MgO Dispersion, Langmuir, Vol.9, Issue5, pp.1165-1167 (1993)
- 3) 半沢洋子、表面修飾活性炭の細孔構造とメタン吸着特性、炭素TANSO、No.203、pp.123-126 (2002)