

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：10106

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630492

研究課題名(和文)カーボクロス担持触媒を用いた高エネルギー密度のガスハイドレート蓄電装置の研究

研究課題名(英文) Study on storage-of-electricity system with high energy density by gas-hydrate using carbon fiber catalyzt

研究代表者

小原 伸哉 (obara, shinya)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：10342437

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ガスハイドレートの生成速度に活性を示す酸化鉄-グラファイト系の触媒を高分散化して、微細構造の大きな表面積を持つカーボクロスに担持させることで、3相界面(ガス、液体、触媒)の接触確率を制御した。カーボクロス担持触媒を、ガスハイドレートの熱サイクル試験に適用して、大幅なガスハイドレートの生成速度の2～3倍の増加に成功した。この結果、今後は自然エネルギー及び小温度差などで駆動する新しいガスハイドレート蓄電システムへつながることが予想される。

研究成果の概要(英文)：The catalyst of a ferrous-oxide-graphite system which takes effect was used for the generation speed of CO₂ gas-hydrate. The carbon fiber which the large surface area accompanied by fine structure has was made to support the catalyst, and the contact probability of 3 phase-boundaries (gas, fluid, and catalyst) was controlled. Introducing the carbon fiber catalyst estimated the performance of the heat cycle by gas-hydrate. As a result, the generation speed of gas-hydrate increased two to three times over the past. It is expected that development of the new gas-hydrate storage-of-electricity system driven by a small temperature gradient progresses from now on.

研究分野：エネルギーシステム

キーワード：ガスハイドレート 生成速度 三相海面 蓄エネルギー カーボクロス 小温度差アクチュエータ
酸化鉄系触媒 アクチュエータ

1. 研究開始当初の背景

ガスハイドレート (以下に GHR と述べる) は、直接燃焼のほかに、ガス燃料の輸送や CO₂ の海底貯蔵などの分野で利用が検討されている (例えば Xuemei Lang, et al, Journal of Natural Gas Chemistry, 19(3), 2010)。さらに、冷熱貯蔵の検討 (例えば Yingming X, et al., Applied Energy, 87(11), 2010), CO₂ の固定に用いる検討 (例えば Audun A., Applied Energy, 86(6), 2008) が調査されている。しかしながら GHR の特異な状態変化を利用して、小温度差で駆動する蓄電システムを構築した例はこれまでになかった。

2. 研究の目的

これまでの研究 (Obara S., et al., Journal of Power and Energy Systems, JSME, 5(3), 2011 など 4 編) から、CO₂-GHR の熱サイクルを応用した蓄電性能を、実験及び理論解析により把握したが、限られた時間にエネルギー密度を増加させるには、GHR 生成速度の向上を要する。そこで、ガス、液、触媒の 3 相界面の接触確率を大幅に増加させて、効率的に GHR を生成する工夫を加えることにより、高エネルギー密度の蓄電装置に発展させる。

そこで、以下に述べる新しい原理の発展や斬新な着想や方法論の提案を行った。

GHR の生成速度を律速する要因は、大きく分けると液中へのガスの拡散 (ガスと液の接触確率) と、GHR の生成熱の除去 (冷却の伝熱方法)、きっかけとなる核の存在にあると考えられる。GHR の生成方法としては、主に天然ガス (LNG) の GHR が進んでおり、冷却した反応容器内で攪拌する方法、微細な水滴を噴霧する方法、微細な気泡を吹き込む方法などが用いられてきた。さらに、マイクロバブルによる方法なども提案されている (天然ガスハイドレート高速製造技術、JFE 技報 No. 3, 2004)。

しかしながら、上で述べた各方法では他の動力または外部からの電力供給が必要であり、エネルギー効率を低下させるものである。本申請による提案では、GHR の生成速度の改善について、稼動部及びその電力消費を伴わないで GHR の生成速度を増加させる取り組み、素材に水とガスしか用いず、安全でクリーンな蓄電システムを提供する取り組み、小温度差の再生可能エネルギー及び未利用エネルギーから電気エネルギーを生成する取り組みを調査するものである。

GHR の生成速度の大幅な増加に成功すると、本研究で目指す新しい GHR 熱サイクルの原理による蓄電システムが構築されるほか、GHR による天然ガスの高効率な輸送や CO₂ の固定化、ヒートポンプ冷媒への適用など、卓越した成果が期待できる。

3. 研究の方法

(1) ガスハイドレート (GHR) の効率的な生成

に要する核のとして、「高畑雅博, 鉄と鋼, 92(6), 2006。」などで知られている、酸化鉄-グラファイト系触媒の GHR 生成速度の増加効果について着目する。過去の研究例では、触媒の働きにより天然ガス GHR の生成に強い活性を示すことが報告されている (Takahata Y, et al., Materials Transactions, 51(4), 2010.)。そこで本研究では、GHR の生成速度に活性を示すと考えられる、数十から数百 μm の粒系の触媒を GHR の材料である液体に混入して、GHR の熱サイクルの状態変化を調査する。さらに、触媒の効果については活性の劣化についても評価した。

(2) 上で述べた触媒のサンプルをカーボンクロスに担持することで、接触面積の大幅な拡

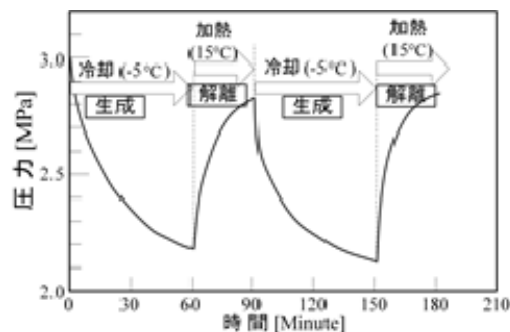


図1 CO₂ハイドレートの熱サイクル試験の結果例

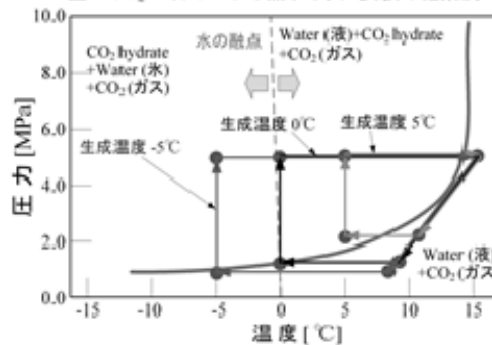


図2 CO₂ハイドレートの状態図と熱サイクルの例

大を試みる。カーボンクロスへの触媒の担持 (図 3) はホットプレスで行い、ガス、液、触媒の接触確率が最も高いカーボンクロス及び触媒の仕様と、ホットプレスの温度、プレス圧、バインダなどの条件を繰り返し調査する。カーボンクロスは、繊維の太さ、密度、気孔率、厚さなどで性質が大きく異なるため、本研究では実験計画法を導入して GHR の熱サイクルの評価を行い、最適なカーボンクロスの仕様を決める。カーボンクロス担持触媒は、ガスと液体で満たされた容器内の適切な水深に設置する。CO₂-GHR の場合では、状態が変化すると液中に溶存した CO₂ ガスから気泡が発生し、容器内で攪拌が生じることから、GHR の生成速度に大きな効果が生じると考えられる。

(3) 図 1 及び図 2 に示す GHR の状態図に基づく熱サイクルの実験は、「Obara S., et al., Journal of Power and Energy Systems, JSME, 5(3), 2011 及び Obara S., et al., International Journal of Hydrogen Energy,

35(19), 2010.」で詳細な試験方法を述べているが、低温熱源による GHR の生成過程と高温熱源による GHR の解離膨張過程を繰り返し実施して、熱サイクルの面積の変化を評価する。熱サイクルの評価では、GHR の状態図に基づいて、できるだけ広い温度と圧力の領域を扱う。

4. 研究成果

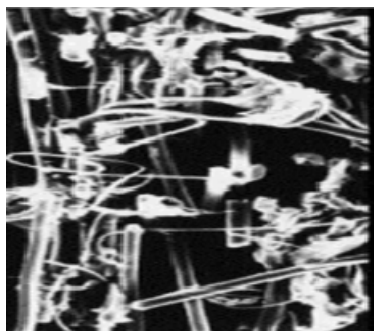


図3 カーボンの例(X400), Andrew L. D., Journal of Power Sources, 156(2), 2006.

これまでの研究で、ガスハイドレート(GHR)の生成速度を増加させる工夫として、攪拌する、固相に近い液体状態で生成させる、メモリ効果の利用、微細な核を持つ液体の利用(雪、雨など)について実験により確認した。

上で述べた最初の2つの方法から、GHRの生成速度は、ガスと液体との接触確率に強く関係することが予想され、接触確率を高く維持できれば、GHRの生成速度を増加できると考えられる。上で述べたメモリ効果の利用については、詳細な原理は未だ解明されていないが、一度GHRを生成させた液体では、次回からの生成速度は向上することが確認されている。上で述べた「微細な核を持つ液体の利用(雪、雨など)」は、GHRの効率的な生成には核となる物質の存在が有効で、高純水からGHRを生成すると生成速度は非常に遅い、という実験結果とも一致する。

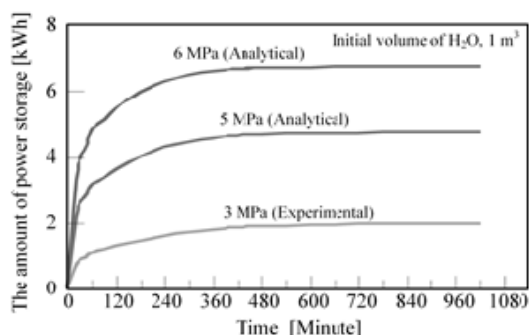


図4 電力貯蔵量の結果(CO₂ hydrateの例)

本研究では、実験で得られた「攪拌する」、「固相に近い液体状態で生成させる」、「微細な核を持つ液体の利用(雪、雨など)」の効果に工夫を加えることで、GHRの生成速度を大幅に改善させる技術にチャレンジした。

そこで、GHRの生成速度に活性を示す酸化鉄-グラファイト系の触媒を高分散化して、微細構造の大きな表面積を持つカーボンを担持させることで、3相界面(ガス、液体、触媒)の接触確率を制御するというアイデアを試みた。上で述べたカーボン担持触媒を、GHRの熱サイクル試験に適用して、大幅なGHRの生成速度の増加にチャレンジすることで、短時間に高いエネルギー密度を達成できる、自然エネルギー及び小温度差などで駆動する新しいGHR蓄電システムへつなげることができる(図4)。GHR蓄電システムの低温熱源は、寒冷地の夜間の外気や高地の夜間の外気などが考えられ、高温熱源としては、日中の太陽エネルギーや都市排熱、工場排熱などが想定される。ただし低温熱源及び高温熱源に要する各温度はGHRのガス種と状態変化の設定で異なり、導入対象に最適化する必要がある。

GHRの生成速度を律速する要因は、大きく分けると液中へのガスの拡散(ガスと液の接触確率)と、GHRの生成熱の除去(冷却の熱方法)、きっかけとなる核の存在にある。GHRの生成方法としては、主に天然ガス(LNG)のGHRが進んでおり、冷却した反応容器内で攪拌する方法、微細な水滴を噴霧する方法、微細な気泡を吹き込む方法などが用いられてきた。さらに、マイクロバブルによる方法なども提案されている(天然ガスハイドレート高速製造技術、JFE技報No.3, 2004)。しかしながら、上で述べた各方法では他の動力または外部からの電力供給が必要であり、エネルギー効率を低下させるものである。本申請による提案により、GHRの生成速度の改善の成果が得られた。GHRの生成速度の大幅な増加により、新しいGHR熱サイクルの原理による蓄電システムが構築されるほか、GHRによる天然ガスの高効率な輸送やヒートポンプ冷媒への適用などに今後活用できると考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

- ① CO₂ハイドレート発電機の動的モデルによる出力制御方法に関する基礎的研究, 川合政人, 小原伸哉, 奥田学, 清水良平, 菊地祥庸, 石川恭介, 三河大祐, 高島正光, 川合僚, 日本機械学会論文集, Vol. 82, No. 835, p. 15-00555, pp. 1-15, 2016. 査読あり
- ② Development of a Compound Energy System for Cold Region Houses using Small-Scale Natural Gas Cogeneration and a Gas Hydrate Battery, Shin'ya Obara, Yoshinobu Kikuchi, Kyousuke Ishikawa, Masahito Kawai, Kashiwaya

Yoshiaki, Energy, Vol. 85, 2015, pp. 280-295. 査読あり

- ③ Operational Analysis of a Small-Capacity Cogeneration System with a Gas Hydrate Battery, Shin'ya Obara, Yoshinobu Kikuchi, Kyousuke Ishikawa, Masahito Kawai, Kashiwaya Yoshiaki, Energy, Vol. 74, 2014, pp. 810-828. 査読あり

〔学会発表〕（計 0 件）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小原伸哉 (OBARA, Shinya)
北見工業大学・工学部・教授
研究者番号：10342437