

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06682

研究課題名(和文) 迅速な水蒸気吸着と熱移動を可能にする多孔質シリカ/金属複合吸着体の開発

研究課題名(英文) Development of porous silica-coated metal composite for rapid water vapor adsorption and heat transfer

研究代表者

汲田 幹夫 (KUMITA, Mikio)

金沢大学・自然システム学系・准教授

研究者番号：60262557

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：吸着式冷凍機の冷熱出力の向上に繋がる吸着材熱交換器の伝熱促進を目的として、メソポーラスシリカ(MPS)粒子を金属アルミニウム表面に固定化した複合吸着体の開発を行った。MPSの固定化にはシランカップリング剤CPTSを用い、複合吸着体の調製方法の確立とその水蒸気吸着性能について検討を行った。その結果、MPSとCPTSを含有する懸濁液を使用したディップコーティング操作によってアルミニウム平板基材上に強固で一様なMPS粒子層を形成させることができ、その厚みは100 μ m程度まで到達した。また、本複合吸着体は低相対圧域における水蒸気吸着能を示し、吸着式冷凍機の蓄熱材として機能する可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：In order to enhance the heat transfer rate in an adsorbent heat exchanger of adsorption chillers, we studied on the preparation of a silica-coated aluminum composite adsorbent. Mesoporous silica (MPS) particle was employed as an adsorbent for water vapor adsorption, and the particle layer was formed on an aluminum substrate using silane agent CPTS by dip coating. The experimental results showed that a rigid MPS layer with a thickness more than 100 μ m could be attached on the aluminum plate under appropriate preparation conditions. The silica-coated aluminum composites obtained represented the adsorption capacity to water vapor in the lower relative pressure range. These results indicated that the silica-coated aluminum composite could be a promising adsorbent for high performance adsorption chillers.

研究分野：エネルギー変換工学

キーワード：メソポーラスシリカ吸着材 水蒸気吸着 吸着冷凍 複合構造体

1. 研究開始当初の背景

100 以下の低温排熱の有効利用は生産プロセスのエネルギー管理において重要な課題である。一方で、電気駆動式チラーに代表される冷熱源機器は生産プロセスにおいて大きな消費電力を占める。吸着式冷凍機はこれらの課題を同時に解決し得る省エネルギー型の冷熱源機器のひとつである。現在、シリカゲルやゼオライト等の固体吸着材を用いた吸着式冷凍機が一部実用化されているが、類似の原理で作動する吸収式冷凍機に比べて、装置サイズおよび重量が大きい、価格高などの理由によりその普及は限定的である。装置の大型化の主要原因は、吸着材粒子を充填した吸着材熱交換器内の熱伝導性が極めて低いことにあり、これを改善することによって、迅速な吸着熱の除去と加熱再生熱の供給が可能になり、吸着式冷凍機の小型高出力化が達成される。

擬真空状態で操作される吸着材熱交換器の伝熱速度を上昇させるためには、吸着材粒子充填層の熱伝導抵抗と、吸着材 - 金属伝熱板界面における接触伝熱抵抗の両者を低減する必要がある。現在この課題に対して、シリカゲルやゼオライト系吸着材粉末の金属面への塗布や、アルミニウムやグラファイト表面への SAPO ゼオライト層の直接形成、銅製多孔質焼結体内へのシリカゲル微粒子の導入などが検討されており、中でもゼオライト系吸着材塗布型熱交換器は商用の吸着式冷凍機に実装されている。本研究では、これらの手法とは異なり、アルミニウム表面にシランカップリング剤を用いて強固なシリカ吸着材層を形成させることで、その熱伝導性と機械的強度の大幅な向上を目指すことにした。

2. 研究の目的

吸着冷凍機の小型高出力化を図るためには、一般に装置容積の7割程度を占める吸着材熱交換器の小型化が不可避であり、これを達成するには熱交換器内の大幅な伝熱促進が必要となる。多孔質の固体吸着材粒子を熱交換器に充填する場合、粒子 - 粒子間および粒子 - 熱交換面間は点接触となるため、そこでの熱移動速度は非常に遅い。他方で、冷熱出力の増大を見据えて蒸発潜熱が大きな水を冷媒に採用する場合、蓄熱材料にはシリカ系やゼオライト系の吸着材が使用される。これらの観点から本研究では、優れた水蒸気吸着能を有するメソポーラスシリカ (MPS: Mesoporous silica) を吸着材に採用し、これを良熱伝導金属のひとつであるアルミニウムの表面に密に固定化することにした。MPS の固定化には、シランカップリング剤を利用し、MPS - MPS 間ならびに MPS - アルミニウム間に共有結合を形成させることで、機械的に強固で薄い MPS 粒子層を持つ吸着材複合型アルミニウム平板の取得を目指した。

MPS / アルミニウム複合吸着体の調製法を

確立した後に、MPS 粒子層の機械的強度、MPS の細孔構造変化、そして、水蒸気に対する吸着特性をそれぞれ評価し、本複合吸着体の吸着式冷凍機への適用性について検討を行った。

また、シランカップリング剤を利用する方法とは別に、ゾル・ゲル法と電気泳動析出法を併用したシリカ / アルミニウム複合吸着体の調製についても検討を行った。

3. 研究の方法

本研究では、平均粒子径 330 nm、比表面積 873 m²/g の市販の MPS を吸着材に、また、純度 99.6%、寸法 80 × 12 × 0.3 mm (供試部 41 × 12 × 0.3 mm) のアルミニウム平板を固定化基材にそれぞれ使用した。

(1) アルミニウム陽極酸化処理

シランカップリング剤を用いてアルミニウム平板上に MPS 粒子を固定化するためには、その表面を酸化アルミニウムに改質する必要がある。そこで本研究では、バリアー型と呼ばれる緻密な酸化皮膜を表面に形成させるために、ホウ酸と四ホウ酸ナトリウムの混合浴中にアルミニウム平板を陽極として設置し、所定電圧で直流電流を印加して電解処理を行った。

(2) MPS / アルミニウム複合吸着体の調製

本研究では、シランカップリング剤として CPTS (3-Chloropropyltrimethoxysilane) を採用し、エタノール、水、CPTS を 90:5:5 vol% の割合で混合したシラン溶液を準備し、以下の2通りの手法で MPS / アルミニウム複合吸着体を調製した。

手法 1 シラン溶液に所定量の MPS 粒子を十分に分散させた CPTS-MPS 懸濁液を用意し、これに表面改質したアルミニウム平板を所定時間浸漬させ、取り出した後に 80 °C で 30 min 乾燥させることで、平板表面に MPS 粒子層を形成させた (ディップコーティング法)。

手法 2 最初に、改質したアルミニウム平板基材をシラン溶液に浸漬し、乾燥させることで、その酸化表面を CPTS で修飾した。つづくディップコーティング工程は手法 1 と同様であり、CPTS-MPS 懸濁液に CPTS 修飾したアルミニウム平板を浸漬させ、乾燥して複合吸着体を得た。

(3) 複合吸着体の水蒸気吸着特性評価

上記の手法で調製した MPS / アルミニウム複合吸着体の水蒸気吸着平衡量は、蒸発・凝縮器を備えた容量式吸着量測定装置を用いて測定した。

4. 研究成果

(1) アルミニウム陽極酸化皮膜

アルミニウム平板表面に薄い酸化皮膜を形成させるために 20 V のホウ酸陽極酸化処理を行った。図 1 に、酸化アルミニウム皮膜厚と印加電解電圧の関係を示す。なお、皮膜厚は試料の断面 SEM 像から算出した。本図より、酸化皮膜厚は電解電圧に大きく依存し、

100 V では $0.20 \mu\text{m}$, 200 V では $1.07 \mu\text{m}$ の酸化皮膜が形成されることがわかる。MPS / アルミニウム複合吸着体を熱交換器として使用することを想定すれば、熱伝導抵抗となり得る酸化皮膜は可能な限り薄い方が良い。そこで本研究では、最小膜厚を示す印加電圧 100 V の条件で全てのアルミニウム平板基材の表面酸化処理を行うこととした。

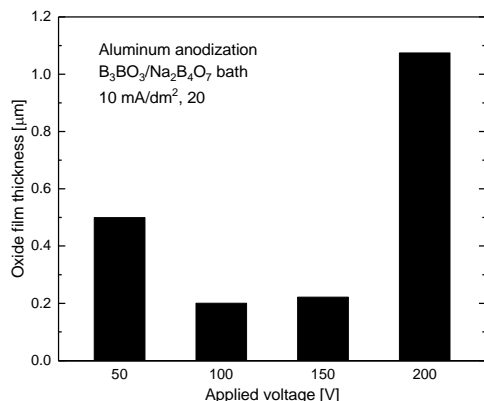


図1 酸化皮膜厚と印加電圧の関係

(2) MPS およびゼオライト系吸着材層の形成
シランカップリング剤 CPTS を用いて手法1 によってアルミニウム平板基材上に、MPS と 2 種類のゼオライト系吸着材 (シリコアルミノフォスフェート系 Ze1, 鉄アルミノフォスフェート系 Ze2) をディップコーティングした。懸濁液の吸着材/CPTS 比を 0.7 g/g に固定し、浸漬時間 10 min, ディップ回数 2 回の操作で得られた複合吸着体試料の外観写真を図 2 に示す。いずれの吸着材とも手法1 によってアルミニウム平板基材上への粒子層の形成は可能であるが、MPS と Ze1 は Ze2 に比べて一様に被覆できることがわかる。また、吸着材層の平均厚みは MPS : $25.5 \mu\text{m}$, Ze1 : $18.1 \mu\text{m}$, Ze2 : $21.6 \mu\text{m}$ となり、MPS の場合に最も良好な吸着材粒子層が形成できる。

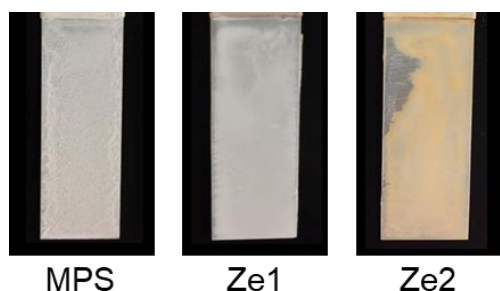


図2 MPS およびゼオライト系吸着材を被覆したアルミニウム基材の外観写真

(3) MPS 粒子層形成に及ぼす調製条件の影響
ディップコーティング手法1 を用い、懸濁液中の MPS/CPTS 比, 浸漬時間 (1, 10 min), ディップ回数 (1, 2 回) を変化させて MPS / アルミニウム複合吸着体を調製した。図 3 に、それぞれの調製条件における MPS 粒子層厚みの比較を示す。本図より、アルミニウム平板

基材上への MPS 粒子層の形成は調製条件の影響を著しく受け、1 回のディップコーティング操作より複数回行う方が MPS 層を厚くすることができる。また、懸濁液への基材浸漬時間は 1 回のディップ操作の場合にはあまり影響は認められないが、2 回操作では明らかに浸漬時間が長い方が粒子層形成に有利に働くことがわかる。MPS/CPTS 比については、浸漬時間 10 min, ディップ回数 2 回の場合に、MPS-CPTS 比を 0.5 g/g から 0.7 g/g に上昇させると MPS 粒子層厚みは約 $21 \mu\text{m}$ から $30 \mu\text{m}$ まで増大する。しかし、さらに MPS-CPTS 比を 0.9 g/g まで上昇させても MPS の厚膜化には繋がらない。これからの結果から、ディップ回数の増加や浸漬時間の延長は MPS - 基材表面間および MPS - MPS 間の化学的結合を促す効果があると考えられる。一方で、懸濁液の MPS/CPTS 比を過度に上昇させる、すなわち MPS に対して十分量のシランカップリング剤が共存しなくなると MPS 粒子層の成長が頭打ちになると推察される。

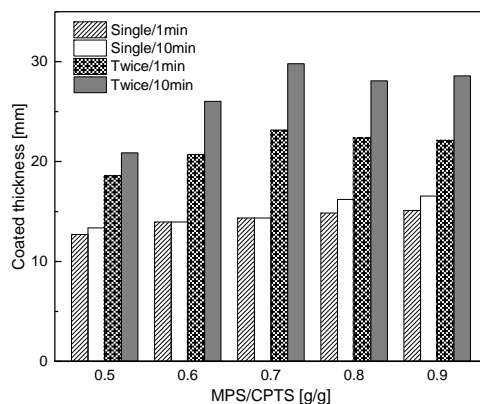
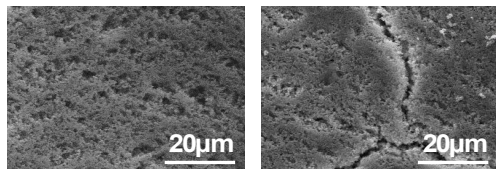


図3 MPS 粒子層厚みに及ぼす MPS/CPTS 比, 浸漬時間およびディップ回数の影響

アルミニウム平板基材上の MPS 粒子層が厚くなるとその熱伝導抵抗が増大し、水蒸気の迅速吸着を阻害する要因になる可能性がある。しかしながら、冷熱生成量を増大させるためには、ある程度の MPS 粒子層厚みが必要となる。そこで本研究では、一般の塗布型熱交換器の吸着材層厚みを参考にして、厚み $100 \mu\text{m}$ の MPS 粒子層の形成を目指した。

これを実現するために、ディップコーティング手法を見直した上で、操作条件を変化させて MPS / アルミニウム複合吸着体の調製を行った。ここでは、より強固な MPS 層を形成させるために、ディップコーティング操作の前に、アルミニウム平板の表面をシランカップリング剤 CPTS で修飾する前処理工程を新たに導入した (手法 2)。その結果、懸濁液の MPS/CPTS 比 3.0 g/g , 浸漬時間 1 min のディップコーティング操作においても、その繰返し回数を増やすことで、MPS 粒子層厚みを飛躍的に増大させ得ることが判明した。例えば、ディップコーティング操作を 9 回行うことによりアルミニウム平板基材上の MPS 粒子層厚みは $190 \mu\text{m}$ まで到達した。しかし、図 4 の

MPS 粒子層の表面 SEM 像からもわかるように、ディップ回数 5 回で得られた粒子層の表面は比較的一様であるのに対して、9 回操作の場合には粒子層の所々に亀裂が生じる結果となった。



(a) $N_{\text{dip}} = 5$ (b) $N_{\text{dip}} = 9$

図 4 MPS 粒子層の表面 SEM 像

図 5 に、異なる MPS/CPTS 比の懸濁液を用い、手法 2 によって調製した MPS 粒子層の厚みとディップ回数 (1~4 回) の関係を示す。なお、浸漬時間は 1 min に固定した。本図より、いずれの MPS/CPTS 比においても、粒子層厚みはディップ回数が増えるにしたがってほぼ単調に増大する傾向が窺える。また、MPS/CPTS 比を 2.0 g/g 以上に調製した懸濁液を用い、ディップコーティング操作を 4 回繰り返すことで、厚み 100 μm 前後の MPS 粒子層をアルミニウム平板基材上に形成させることが可能となる。図 3 と 4 の結果から、ディップコーティング操作前のアルミニウム平板表面の CPTS 修飾は MPS 粒子層の厚膜化に非常に効果的であることがわかる。

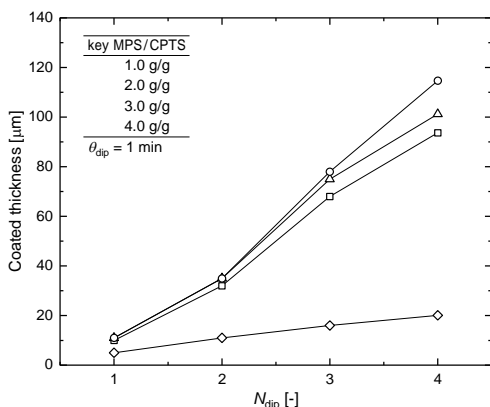


図 5 MPS 粒子層厚みに及ぼす MPS/CPTS 比とディップ回数の影響

(4) MPS 粒子層の機械的強度

異なる MPS/CPTS 比の懸濁液を用い、浸漬時間 1 min、ディップコーティング回数 4 回で調製した MPS 粒子層の機械的強度について、クロスカット法に基づくテープ剥離試験 (JIS K5600 準拠) によって定量評価した。図 6 に、MPS 粒子層厚みおよび MPS 粒子残留率と MPS/CPTS 比の関係を示す。なお、粒子残留率は、テープ剥離試験後にアルミニウム基材表面に残留した MPS 粒子量と試験前の粒子量の比として定義し、この値が 1.0 のときテープによる MPS の剥離が全くないことを表している。

本図より、懸濁液の MPS/CPTS 比の上昇に

ともなって MPS 粒子残留率は徐々に低下する傾向にある。懸濁液の MPS/CPTS 比を上昇させると、MPS 粒子量に対して相対的にシランカップリング剤 CPTS 量が減少することになるため、これが MPS 粒子層の強度低下を招く可能性が示唆される。しかしながら、MPS/CPTS 比 4.0 g/g の懸濁液で調製した MPS 粒子層でもその残留率は 0.76 となり、本粒子層はある程度の機械的強度を有することがわかる。

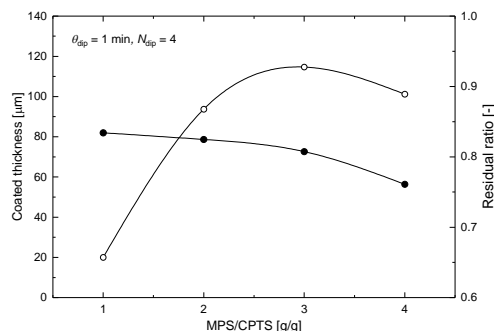


図 6 MPS 粒子層厚みおよび粒子残留率と MPS/CPTS 比の関係

(5) MPS / アルミニウム複合材の水蒸気吸着平衡

図 7 に、異なる MPS/CPTS 比の懸濁液を用いて調製した MPS / アルミニウム複合吸着体の 30 における水蒸気吸着等温線を示す。図中には、比較として出発材料の単体 MPS 粒子の結果も併示した。また、水蒸気吸着量はアルミニウム平板基材上の MPS 粒子層の単位質量あたりの値とした。本図より、いずれの複合吸着体も相対水蒸気圧の上昇にともなって水蒸気吸着量が增大することがわかる。そして、 $\phi = 0.3 \sim 0.4$ の相対圧域において、水蒸気吸着量の急激な増大が認められる。これは、単体 MPS 粒子でも観察されるように、均一サイズの細孔を有する吸着材の吸着平衡に現れる特徴的な変化であり、アルミニウム基材表面に固定化した MPS も均一サイズの細孔が保持されていることを示唆している。

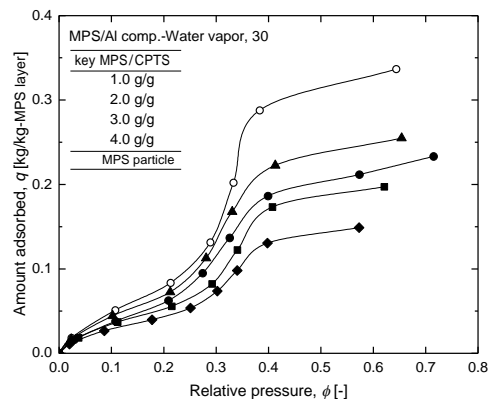


図 7 MPS / アルミニウム複合吸着体の水蒸気吸着等温線

また、複合吸着体の水蒸気吸着容量がいく

れも単体 MPS 粒子に比べて低下しており、この傾向は明らかに懸濁液の MPS/CPTS 比の減少にともなって顕著になることがわかる。この原因を明らかにするために、複合吸着体の MPS 粒子層の一部を採取し、その細孔構造を窒素吸着法によって評価した。

図 8 に、MPS/CPTS 比 2.5 g/g と 4.0 g/g の懸濁液により調製した 2 種類の MPS 粒子層試料と単体 MPS 粒子の細孔径分布の比較を示す。本図より、出発材料の単体 MPS 粒子の細孔径は 0.9 nm 付近に集中しており、これは本研究でシランカップリング剤 CPTS を導入して調製した MPS 粒子層でも同様であることがわかる。しかしながら、その細孔容積は明らかに CPTS 導入 MPS 粒子層試料の方が小さく、そして、MPS/CPTS 比が低い、つまり MPS に対して相対的に多くの CPTS を導入した場合に、その低下は著しくなる。この結果から、シランカップリング剤 CPTS を MPS 粒子のアルミニウム平板基材上への固定化に利用することは、強固な粒子層形成には効果的であるが、MPS のマイクロ孔容積を減少させ、その水蒸気吸着能の低下をもたらす可能性があることが示唆される。

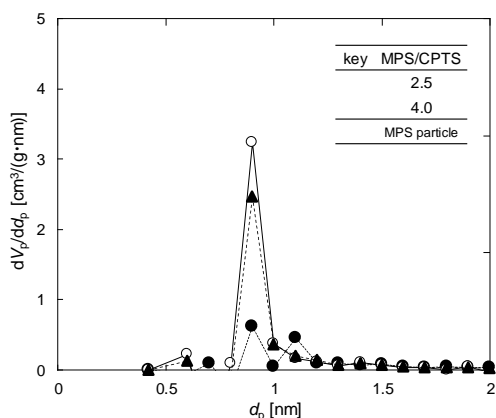


図 8 シランカップリング剤導入 MPS 粒子層試料と単体 MPS の細孔径分布

(6) ゼル・ゲル法 - 電気泳動析出法によるシリカ / アルミニウム複合吸着体の調製

吸着材と金属伝熱面を一体化した複合吸着体を創製するために、新たにゼル・ゲル法と電気泳動析出法を併用した方法の検討を行った。本調製法では、シリカ源にテトラエトキシシランを用い、これにエタノールと水を加えた混合溶液からシリカゾルを得た。そして、ゾル溶液中にアノードとしてアルミニウム平板基材を設置し、直流電圧を印加することで基材上でのゲル化を進行させてシリカ粒子層を形成させた。

図 9 に、本法によって調製したシリカ / アルミニウム複合吸着体の外観写真と SEM 像を示す。基材上に析出したシリカ粒子は、サイズがほぼ揃った単分散の球形粒子であることがわかる。また、アルミニウム基材上へのシリカ粒子析出量は、ゾル溶液の pH や溶液に微量添加する界面活性剤 SDS (Sodium

dodecyl sulfate) 量に大きく依存することが明らかとなった。その他、電気泳動時の印加電圧、操作温度、操作時間によってもシリカ析出量が変化することが判明した。また、得られた複合吸着体は低相対圧域における水蒸気吸着能を有し、水蒸気吸着量は、アルミニウム基材上のシリカ粒子量が増加するにしたがって増大することがわかった。一方で、本複合吸着体の水蒸気吸着容量は、CPTS 導入によって調製した MPS / アルミニウム複合吸着体のそれに比べると大幅に低いことから、本調製法の場合には、シリカ粒子の微細孔をさらに発達させるための改善が必要と考えられる。

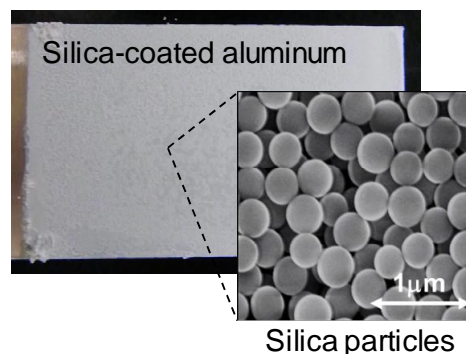


図 9 ゼル・ゲル法と電気泳動析出法の併用で調製したシリカ / アルミニウム複合吸着体

(7) まとめ

本研究では、低温熱駆動型吸着冷凍機の冷熱出力の向上を目指して、その吸着材熱交換器内の伝熱促進を図るために、熱交換材料のひとつであるアルミニウムの表面に、優れた水蒸気吸着能を持つ MPS 粒子を化学的に強固に固定化することを提案した。MPS 粒子の固定化にはシランカップリング剤 CPTS を使用し、これを架橋剤とする MPS / アルミニウム複合吸着体調製法を確立した。アルミニウム平板基材上に形成された MPS 粒子層は機械的強度があり、厚み 100 μm を超える粒子層の調製が可能であることを明らかにした。また、本複合吸着体は水蒸気吸着能を有し、その吸着容量は CPTS 添加量に依存することを確認した。現時点では、複合吸着体の水蒸気吸着能が出発材料の単体 MPS 粒子に比べて低いことから、MPS の細孔構造を設計し直すなどの改善が必要と考えられる。また、MPS / アルミニウム複合吸着体の熱・物質移動機構を検討するためのモデル解析については、現在継続して進めている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

M. Kumita, T. Oya, K. Matsui, Y. Suwa, A. Kodama, H. Higashi, T. Seto, Y. Otani, Deposition of thick, rigid and size-controlled silica particle layer on aluminum sheet for water vapor adsorption, Appl. Therm. Eng., 査読有, 124, 815-819 (2017).

〔学会発表〕(計5件)

C. Kongdam, 汲田幹夫, 児玉昭雄, 東秀憲, 瀬戸章文, 大谷吉生, 水蒸気吸着冷凍のためのシリカ/アルミニウム複合吸着材の開発, 2016年度日本冷凍空調学会年次大会(2016).

C. Kongdam, M. Kumita, H. Higashi, T. Seto, Y. Otani, Development of silica/aluminum composite adsorbent for water-vapor adsorption cooling, Int. Symp. Innovative Materials for Processes in Energy Systems (IMPRES2016) (2016).

Y. Watanabe, M. Kumita, A. Kodama, H. Higashi, T. Seto, Y. Otani, Sorption behaviors of water vapor on calcium chloride-anodized alumina composites, Int. Symp. Micro and Nano Technology (ISMNT-6) (2017).

M. Kumita, N. Yamawaki, Y. Watanabe, A. Kodama, H. Higashi, T. Seto, Y. Otani, Transient behaviors of methanol vapor sorption onto high-density activated carbon fiber, Int. Sorption Heat Pump Conf. (ISHPC2017) (2017).

汲田幹夫, 化学蓄熱・ヒートポンプのための蓄熱材料の開発研究, 2017年度日本冷凍空調学会年次大会(2017).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

汲田 幹夫 (KUMITA, Mikio)

金沢大学・自然システム学系・准教授

研究者番号: 60262557

(2) 研究分担者

児玉 昭雄 (KODAMA, Akio)

金沢大学・機械工学系・教授

研究者番号: 30274690

東 秀憲 (HIGASHI, Hidenori)

金沢大学・自然システム学系・准教授

研究者番号: 40294889