

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656577

研究課題名(和文)多孔性配位高分子をホストマトリックスに用いた高性能化学蓄熱材の開発

研究課題名(英文)Development of materials for chemical heat storage with Metal-salt/PCP composite

研究代表者

劉 醇一 (Ryu, Junichi)

東京工業大学・原子炉工学研究所・助教

研究者番号：70376937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：産業排熱の有効利用法の一つとして化学蓄熱が挙げられる。ここで用いられる反応は金属酸化物/水蒸気系や金属塩/水蒸気系等の気固反応であるが、その反応速度が遅いことや、反応転化率が100%に達しない等の問題があり、実用化には至っていない。本研究では、金属酸化物や金属塩等の化学蓄熱用反応物質と多孔性配位高分子(以下PCP)を複合した材料の化学蓄熱への適用を検討した。種々の金属塩/PCP複合材料を合成し、化学蓄熱材として用いるための反応性評価を行った結果、CaCl₂/ZIF-8複合材料が繰返し反応に対して一定の耐久性を持つことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Thermo-chemical energy storage system based on gas-solid reaction is widely investigated in view of utilization of industrial waste heat. However, this energy storage system is not in practical use due to its reactivity. In this work, metal-salt/PCP (Porous Coordination Polymer) composites were prepared, and reactivity of these materials were investigated. It was shown that CaCl₂/ZIF-8 composite has a good stability under cyclic reaction condition with dehydration and hydration.

研究分野：エネルギー学，エネルギー材料化学

キーワード：化学蓄熱 多孔性配位高分子

1. 研究開始当初の背景

我が国は、石油やウラン等のエネルギー資源を外国に頼っていることから、経済活動がエネルギー資源の価格変動の影響を受けやすい。また、京都議定書の発効に伴い二酸化炭素排出量の抑制、原発事故による代替エネルギー開発等、エネルギーシステムの高効率化、特に産業排熱等の未利用エネルギーを有効利用するシステムの実用化が急務となっている。

申請者らはこれらの課題を解決する手段として、化学反応の反応熱を用いた化学蓄熱(ケミカルヒートポンプ)に関する研究を進め、特に 200 ~ 300 程度で蓄熱操作が可能な新しい化学蓄熱材の開発を進めて来た。ここで化学蓄熱とは、可逆的な化学反応の吸熱反応によってエネルギーを蓄え(蓄熱過程)、その逆反応となる発熱反応によってエネルギーを放出(熱出力過程)するものであり、従来検討されている潜熱蓄熱よりも単位体積当たりの蓄熱量が大きく、次世代の省エネルギーシステムとして注目されている。

化学蓄熱に用いられる反応は、金属酸化物/水蒸気系や金属塩/水蒸気系等の気固反応であるが、その反応速度が遅いことや、反応転化率が 100%に達しない等の問題があり、「数分オーダーの短時間で熱出力を行うことができない」「化学蓄熱材が持つ高い蓄熱密度を十分に発揮できない」等の課題が未解決となっている。

このような問題を解決する上で、反応物質となる金属酸化物や金属塩の微粒子化が解決方法となりうるが、通常の方法では反応を繰り返すことによって反応物質が凝集し、反応速度の低下や転化率の低下が起こり、化学蓄熱材としての性能劣化につながっている。

2. 研究の目的

本研究では、これらの問題の解決法とし

て、反応物質が反応前後で微粒子状態を保つために、空隙率が他の多孔体と比べて極めて高い「多孔性配位高分子」(以下 PCP)の細孔内に金属酸化物や金属塩という化学蓄熱に用いる反応物質を固定化した複合材料を新たに合成し、従来の材料よりも反応速度や反応転化率が高く、より高性能の化学蓄熱材の開発を行う。

3. 研究の方法

はじめに金属酸化物 多孔性配位高分子複合材料、金属塩 多孔性配位高分子複合材料として、主に $MgO@ZIF-8$ 、 $CaCl_2@ZIF-8$ の合成を行い、材料のキャラクタリゼーション、化学蓄熱材としての耐熱性の評価を行う。次に、合成した材料の水蒸気との反応試験(熱出力操作)、水和物の脱水反応(蓄熱操作)を行い、反応速度解析、繰返し反応耐久性の評価、反応熱の評価を行う。

4. 研究成果

平成 24 年度は、はじめに金属酸化物等と複合するのに最適な PCP を決定するために、市販の PCP (Al-BDC(MIL-53(Al)), Cu-BTC, Fe-BTC, ZIF-8 の 4 種類)の熱安定性、水和反応性について検討した。熱安定性は、熱天秤を用い Ar 気流下 800 まで加熱することによって評価した。その結果、Al-BDC は 500、Cu-BTC は 300、Fe-BTC は 400、ZIF-8 は 600 まで構造破壊による熱分解が観察されず、300 以下で蓄熱操作を行う際は、Al-BDC、Fe-BTC、ZIF-8 の 3 種類が適していることを明らかにした。水和反応性は、熱天秤を用い Ar 気流下 300 で 30 分間加熱した後に、110、水蒸気分圧 57.8kPa (Ar バランス)の条件で 80 分間処理することによって評価した。その結果、ZIF-8 は加熱処理による重量減少がほとんどなく、水和反応性を示さなかった。一方 Al-BDC、Fe-BTC は、細孔内に含まれる有機溶媒の脱離に伴って

生成した細孔内に水蒸気が取り込まれることが確認され、水和による重量変化が Al-BDC では 5.50wt%、Fe-BTC では 13.05wt% (それぞれ初期重量ベース) であった。以上の結果より、化学蓄熱材のマトリックスとして用いる PCP として、Al-BDC、Fe-BTC が適していることがわかった。

平成 25 年度は、蓄熱材合成時に使用する金属塩水溶液に対する市販の PCP (Al-BDC(MIL-53(Al)), Cu-BTC, Fe-BTC, ZIF-8 の 4 種類) の安定性、合成した材料と水蒸気との反応性について検討した。これらの PCP のうち、ZIF-8 を除く 3 種類は塩化リチウム水溶液、塩化カルシウム水溶液に浸漬することにより構造が破壊したが、ZIF-8 の構造破壊は観察されず、化学蓄熱材のホストマトリックスとして適していることがわかった。次に、LiCl/ZIF-8 を合成し、試料を熱天秤を用い Ar 気流下 300 で 30 分間加熱した後に、110、水蒸気分圧 57.8kPa (Ar バランス) の条件で 80 分間処理することによって水和反応生成を評価した結果、LiCl/ZIF-8 の水和反応挙動は塩化リチウム試薬とは異なり 2 段階で水和反応が進行することがわかった。これは、塩化リチウムが ZIF-8 の細孔内に固定化されていることを示唆している。

平成 26 年度は、前年度に引き続いて ZIF-8 に塩化リチウムや塩化カルシウムを含浸担持した試料を合成し、水和反応・脱水反応を繰り返した際の耐久性を評価した。

一例として、CaCl₂/ZIF-8(1:3)を用い、試料を熱天秤中 Ar 気流下 300 で 30 分間加熱することによる脱水反応、110、水蒸気分圧 57.8kPa (Ar バランス) の条件で 80 分間処理することによる水和反応を 17 回繰り返した結果、5 サイクル目以後の反応転化率がほぼ一定となることがわかり、繰り返し反応によって一定の耐久性を持つことがわかった。

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 0 件)

[学会発表](計 1 件)

山本 馨子, 劉 醇一, 加藤 之貴, 金属塩-多孔性配位高分子複合材料の脱水水和反応挙動, 化学工学会第 46 回秋季大会, N304, 九州大学伊都キャンパス, 福岡 (2014 年 9 月 19 日)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

劉 醇一 (RYU, Junichi)

東京工業大学・原子炉工学研究所・助教

研究者番号：70376937

(2)研究分担者

加藤 之貴 (KATO, Yuki taka)

東京工業大学・原子炉工学研究所・准教授

研究者番号：20233827

(3)連携研究者

()

研究者番号：