

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：16101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750146

研究課題名(和文) 吸着式ヒートポンプに適した高性能炭素系水蒸気吸着剤の開発

研究課題名(英文) Development of high-capacity porous carbon adsorbent for water adsorption heat pump

研究代表者

堀河 俊英 (Horikawa, Toshihide)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号：90380112

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：近年、創・蓄・省エネルギー化が求められ、化学プロセスから排出される低位レベルの熱エネルギー回収システムのひとつとして水蒸気吸着式ヒートポンプ(WAHP)が注目されている。そこで本研究ではWAHP運転圧力範囲で急激かつ大きな水蒸気吸着を示す高性能炭素系水蒸気吸着剤の開発に取り組んだ。炭素系吸着剤に対する水蒸気吸着等温線の立ち上がり位置を低相対圧部へシフトさせるために細孔特性を制御した多孔質炭素材料を調製し、また、それらに窒素原子を導入することで、WAHP運転圧力範囲において水蒸気吸着量差は、窒素ドーピングを行っていない炭素材料に比べて5倍となる高性能炭素系水蒸気吸着剤の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Recently, it is required to develop the technologies of creating, buildup, and saving of energy. One of the possible system for the utilization of low waste heat is the water adsorption heat pump (WAHP). In this study, we aimed to develop a high-capacity porous carbon adsorbent for WAHP, on which the water adsorption isotherm shows steep and large uptake at low relative pressure where is the operation pressure range of WAHP. The prepared porous carbon materials were controlled the pore properties and doped the nitrogen atoms into the carbon matrices. It was successful to develop the prepared N-doped porous carbon materials which show five times higher water adsorbed amount difference at low relative pressure range comparing with the non-doped porous carbon materials, as an adsorbent for WAHP.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：低環境負荷物質 水蒸気吸着 含窒素多孔質炭素 吸着式ヒートポンプ 吸着剤 窒素ドーピング

1. 研究開始当初の背景

原発停止に伴う電力低下が懸念され、より一層の創・蓄・省エネルギー化が求められている。化学プロセスから排出される高位レベルの排熱は回収され予備加熱などに再利用されるが、低位レベルの熱エネルギーの再利用はほとんど行われていないのが現状である。その低位レベルの熱エネルギーを回収するシステムのひとつとして期待されているものに水蒸気吸着式ヒートポンプ(WAHP)がある。一般的に、WAHPの吸着剤として親水性吸着剤であるゼオライトなどが使用されるが、WAHP操作圧力範囲(低相対圧部)における水蒸気吸着量差が十分に大きくないことが問題となっている。一方、細孔容積が大きく疎水性吸着剤である炭素系吸着剤は、WAHP操作圧力範囲における水蒸気吸着量が小さいためWAHP用吸着剤として適していないが、中高相対圧部で急激かつ大きな立ち上がりを示す。この水蒸気吸着に伴う大きな立ち上りをWAHP操作圧力範囲である低相対圧部へシフトさせることが可能であれば、WAHPに適用可能な高性能水蒸気吸着剤と成り得る。

これまでの先行研究により、炭素系吸着剤への水蒸気吸着は、まず水分子が吸着剤に存在する表面官能基へ吸着し、その官能基に吸着した水分子を起点に水素結合により水分子がさらに吸着することで吸着クラスターを形成する。そして、その成長した水クラスターが細孔内へ吸着する。炭素系吸着剤に観られる水蒸気吸着等温線の大きな立ち上がりは水クラスターが細孔内へ吸着する圧力に依存する。したがって、水蒸気吸着等温線の立ち上りを低相対圧側へシフトさせるためには、細孔表面すなわち炭素表面と水蒸気との親和性を高めることが重要であり、炭素表面に窒素原子を導入することで水蒸気との親和性を高め、低相対圧側へ等温線立ち上りをシフトすることが可能であると考え、本研究に取り組んだ。

2. 研究の目的

一般的に中高相対圧域に大きな立ち上りを示す炭素系吸着剤への水蒸気吸着挙動を炭素構造に窒素原子をドーピングすることにより、細孔表面と水蒸気の親和性を高め、それにより水蒸気吸着等温線の立ち上りを低圧部へシフトさせ、WAHPに適した高性能炭素系水蒸気吸着剤を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

炭素系吸着剤の母材料として、レゾルシノール-ホルムアルデヒド(RF)樹脂を用いた。レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂は、その重合条件、触媒量、希釈剤量を調整することで最終的に得られる炭化物の細孔特性

を制御することが可能である。その調製過程で、窒素原子を構造内に有するメラミン、尿素を添加物として添加することで、窒素含有多孔質炭素を調製した。窒素源種、添加量などにより、窒素含有多孔質炭素の窒素ドーピング量を制御した。窒素ドーピング量はCHN測定装置により定量した。

得られた窒素含有多孔質炭素の298Kにおける水蒸気吸着等温線を定容系吸着装置を用いて測定した。また、それらの細孔特性は298Kにおける二酸化炭素、77Kにおける窒素吸着測定結果から算出した。

4. 研究成果

RF樹脂に尿素、メラミンをそれぞれ添加し、窒素ドーピング量をモル比で統一して調製した前駆体の炭化過程における熱重量減少挙動をFig. 1に示す。尿素はメラミンと比べ低温で熱分解し大きな熱重量減少を示し、尿素を添加した前駆体(URF)も同様に低温において熱重量減少を示した。

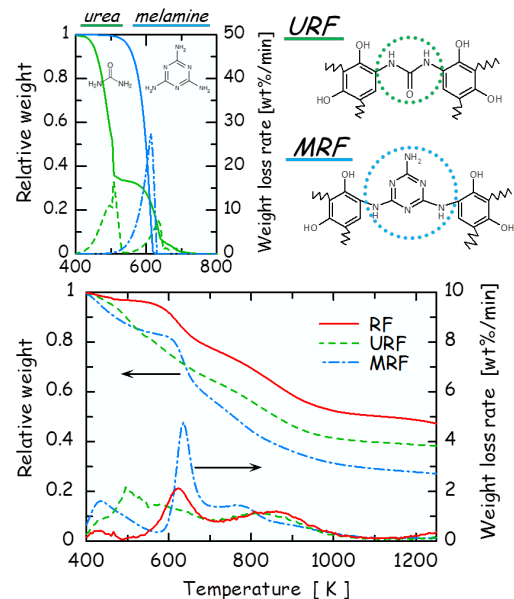


Fig. 1 尿素、メラミン単体の熱分解挙動(上)とそれらを添加した前駆体の炭化過程における熱重量減少挙動

両前駆体を炭化して得られた炭化物の窒素ドーピング量を比較すると、低温で熱分解を示した尿素を添加した試料の窒素ドーピング量が、メラミンを用いた場合の10分の1程度であることが分かった。さらに、尿素添加量を変化させた場合にも、窒素ドーピング量を大きく変化させることはできず、炭素100gに対して1g程度のドーピング量であった。この原因は、尿素に含まれる窒素原子が架橋構造中に存在するため低温で熱分解し、炭化過程でRF樹脂の炭素骨格内へ取り込まれる量が減少するためであると考えられる。一方、メラミンの場合は、窒素が六員環構造の中に存在するため熱分解温度も高いことから、メラミン添

加量を変化させることで炭化過程に炭素 100g に対し 1-25g 程度の窒素原子を導入することが可能であった。

炭素構造内にドーブされた窒素は、XPS 測定結果から N-Q, N-6, N-5 のような構造 (Fig. 2) で導入されていることが分かった。

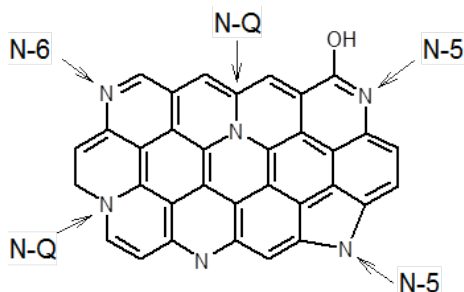


Fig. 2 窒素含有炭素中の窒素原子

次にメラミンにより炭素 100g に対して 10.5g の窒素をドーブした試料とノンドーブ試料の水蒸気吸着等温線を Fig. 3 に示す。図中に示した矢印は、それぞれの試料が有するミクロ孔への水蒸気吸着が終了したときの相対圧を示している。ノンドーブ試料のミクロ孔への水蒸気吸着の終了相対圧が 0.6 付近であるのに対し、窒素をドーブした試料では相対圧が 0.4 付近まで低圧側へシフトしていることが分かる。このように、炭素構造中に窒素原子をドーブすることにより、水蒸気吸着等温線の立ち上がりをより低圧側へシフトさせることが可能であることが分かった。さらに、炭素 100g に対し 25g の窒素をドーブした試料では、さらに低圧部へ吸着等温線の立ち上がりがシフトすることが確認できた。

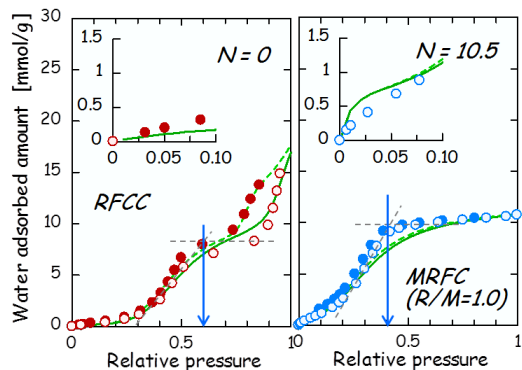


Fig. 3 RFCC(N=0), MRFC(N=10.5)の 298K における水蒸気吸着等温線

我々が提案する多孔質炭素吸着剤への水蒸気吸着モデルにより水蒸気吸着等温線を解析した結果、ドーブした窒素の約 10-15% が表面官能基と同様に働き水蒸気の初期吸着において重要な吸着サイトとして働くことが分かった。さらに、ドーブした窒素が細孔表面と水蒸気の親和性を高め、細孔内への水蒸気充填率を向上させる働きがあること

が示唆された。

これら窒素ドーブ量を調整し調製した試料の WAHP 操作圧力範囲における性能評価を操作相対圧力範囲 0.1-0.35 と設定し、水蒸気吸着等温線からその範囲における吸着量差を求めることで行った。窒素ドーブすることで窒素ドーブしていない試料と比較して 5 倍程度の性能向上がみられた。これは、窒素ドーブしたことで、水蒸気の吸着が容易になり水蒸気吸着等温線の立ち上がり位置を低圧部へシフトしたことに起因する。しかし、窒素ドーブ量が過多になると親水性吸着剤と同様に相対圧 0.1 以下の低相対圧部における吸着量が大きくなるため、操作圧力範囲における吸着量差が減少し窒素ドーブ量には適量があることが分かった。本研究において、窒素ドーブ量が炭素 100g あたり 10g のとき吸着量差が最も大きく、WAHP への適用性能が高くなった。さらに、水蒸気が吸着可能なミクロ孔容積を増大させることで、WAHP に適用可能なより高性能な炭素系水蒸気吸着剤の調製が期待できる。

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 4 件)

【査読有り】

- (1) Van T. Nguyen, Toshihide Horikawa, D. D. Do and D. Nicholson, "Water as a Potential Molecular Probe for Functional Groups on Carbon Surfaces", *Carbon*, Vol.67, pp.72-78, 2014, (DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.057)
- (2) Van T. Nguyen, Toshihide Horikawa, D. D. Do and D. Nicholson, "On the relative strength of adsorption of gases on carbon surfaces with functional groups: fluid-fluid, fluid-graphite and fluid-functional group interactions", *Carbon*, Vol.61, pp.551-557, 2013, (DOI: 10.1016/j.carbon.2013.05.036)
- (3) Toshihide Horikawa, Noriyuki Sakao, Jun'ichi Hayashi, D.D. Do, Masahiro Katoh and Ken-Ichiro Sotowa, "Preparation of nitrogen-doped porous carbon and its water adsorption behavior", *Adsorption Science & Technology*, Vol.31, No.2+3, pp.135-144, 2013, (DOI: 10.1260/0263-6174.31.2-3.135)
- (4) Toshihide Horikawa, Noriyuki Sakao and D.D. Do, "Effects of temperature on water adsorption on controlled microporous and mesoporous carbonaceous solids", *Carbon*, Vol.56, pp.183-192, 2013, (DOI: 10.1016/j.carbon.2013.01.003)

〔学会発表〕(計 12 件)

- (1) Masanori Takenouchi, Toshihide Horikawa, D. D. Do and Ken-Ichiro Sotowa, "Effects of surface chemistry and pore structure on the adsorption of polar molecules in

- carbonaceous solids”, *Chemeca2013*, Brisbane Convention & Exhibition Centre (Brisbane, Australia), 29 Sep. - 2 Oct., 2013
- (2) 六車 岳洋, 堀河 俊英, 竹ノ内 雅典, 外輪 健一郎, アルカンタラ アピラ ヘスース ラファエル, “グラファイト, ミクロ・メソポーラスカーボンへの水蒸気吸着の温度依存性”, 第7回中四国若手CE合宿, 2013年9月26-27日, ホテル常盤(山口県)
- (3) 六車 岳洋, 堀河 俊英, 竹ノ内 雅典, 外輪 健一郎, アルカンタラ アピラ ヘスース ラファエル, “活性炭繊維と黒鉛化カーボンブラックへの水蒸気吸着の温度依存性”, 化学工学会第45回秋季大会, 2013年9月16-18日, 岡山大学(岡山県)
- (4) D. D. Do, C. Fan, P. Nguyen, V. Nguyen, Z. Nickmand, Y. Zeng and Toshihide Horikawa, “A new approach in the modeling and characterization of porous carbon”, *The Annual World Conference on Carbon (Carbon2013)*, Windsor Atlantica Hotel (Rio de Janeiro, Brazil), 14 – 19 Jul. 2013
- (5) Toshihide Horikawa, Masanori Takenouchi, Takahiro Muguruma, D. D. Do and Ken-Ichiro Sotowa, “Effects of Temperature on Water Adsorption on ACFs”, *11th International Conference on the Fundamentals of Adsorption (FOA11)*, Hyatt Regency Hotel on the Inner Harbor (Baltimore, USA), 19 – 24 May, 2013
- (6) 堀河 俊英, 坂尾 倫幸, 林 順一, 加藤 雅裕, 外輪 健一郎, “窒素ドーブ炭素吸着剤の調製とその水蒸気吸着挙動”, 化学工学会 第78年会, 2013年3月17-19日, 大阪大学(大阪府)
- (7) 長谷川 拓磨, 堀河 俊英, 外輪 健一郎, “磁性ナノ粒子複合球状炭化物の製造とその細孔特性”, 化学工学会 高松大会, 2012年12月6-7日, サンポートホール高松(香川県)
- (8) 竹ノ内 雅典, 堀河 俊英, 坂尾 倫幸, 外輪 健一郎, Do D. D., “細孔構造の異なる多孔質炭素への水蒸気吸着の温度依存性”, 化学工学会 高松大会, 2012年12月6-7日, サンポートホール高松(香川県)
- (9) Toshihide Horikawa, Noriyuki Sakao, Masahiro Katoh, Jun'ichi Hayashi, D. D. Do and Ken-Ichiro Sotowa, “Preparation of N-doped porous carbon and its water adsorption behavior”, *International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN-2012)*, Mercure Hotel (Brisbane, Australia), 22 – 25 Oct., 2012
- (10) Toshihide Horikawa, Noriyuki Sakao, Masahiro Katoh, Jun'ichi Hayashi and D. D. Do, “Preparation of nitrogen-doped porous

carbon using N-source additive and its water adsorption behavior”, *Chemeca2012*, Museum of New Zealand (Wellington, NZ), 23 – 26 Sep., 2012

- (11) Toshihide Horikawa, Noriyuki Sakao and D. D. Do, “Temperature dependence of water adsorption in porous carbons”, *The Annual World Conference on Carbon (Carbon2012)*, Auditorium Maximum (Cracow, Poland), 17 – 22 Jun., 2012
- (12) Toshihide Horikawa, Noriyuki Sakao and D. D. Do, “Effects of Temperature on Water Adsorption in Carbons of Different Porous Structure”, *The 6th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST-6)*, NTUH International Convention Center (Taipei, Taiwan), 20 – 23 May, 2012

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/C2/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀河 俊英 (Toshihide Horikawa)

徳島大学・大学院ノボルクサイエンス研究部・講師

研究者番号：90380112