

機関番号：16101

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009 ~ 2010

課題番号：21760611

研究課題名 (和文)

メソポーラスカーボンを利用した吸着式ヒートポンプ用水蒸気吸着剤の開発

研究課題名 (英文)

Development of porous carbon adsorbent for water adsorption heat pump

研究代表者

堀河 俊英 (TOSHIHIDE HORIKAWA)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号：90380112

研究成果の概要 (和文)：

レゾルシノール-ホルムアルデヒド (RF) 樹脂を母材としてメソポーラスカーボンを調製し、それらに無機塩を添着させることにより、吸着式ヒートポンプの操作範囲で大きな吸着量差を有する水蒸気吸着剤の開発を試みた。母材の細孔径・細孔容積を変化させることにより細孔内に添着可能な無機塩量を増加させることに成功し、その水蒸気吸着能は大幅に向上した。それら吸着剤の吸着式ヒートポンプへの適用の可能性を大きく示唆する結果を得た。

研究成果の概要 (英文)：

In this study, resorcinol-formaldehyde resin was used as a source material for mesoporous carbon material. To apply to the water adsorption heat pump, we tried to develop the adsorbents which were impregnated inorganic salts in their mesopores, and these samples have a large water adsorbed amount difference in the operating range of the water adsorption heat pump. We could prepare the adsorbents successfully; the results indicated that it might be possible to apply the prepared materials to water adsorption heat pump system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 ・ 化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：吸着

1. 研究開始当初の背景

100℃以下の低温熱源(工場からの廃熱など)の有効的な利用の観点から、環境調和型熱エネルギーシステムとして、吸脱着現象を利用した吸着式ヒートポンプシステムが注目されている。これらの吸着剤としてシリカゲル、ゼオライト、活性炭などの多孔質体、吸着質

として水、アルコールなどを適用して、吸着質の吸脱着に伴い発生・吸収される吸着・脱着熱を利用して冷暖房用熱の生成や温湿度調節を行うシステムである。しかしながら、吸着式ヒートポンプは現状では出力が小さく、装置が大型でかつ装置価格が高いなどの理由により広く普及していない。装置を小型

化するための1つの手段として、このシステムに適応したより吸着能力の高い吸着剤を開発することが求められている(吸着式ヒートポンプではその運転操作圧力範囲における吸着剤の水蒸気吸着量差が大きければ大きいほど大きなエネルギーを得ることができる)。

本研究では水蒸気吸着式ヒートポンプシステムに適応される吸着剤に着目した。シリカゲル、ゼオライトなどは吸着細孔容積が十分大きくないことが問題となっている。その問題点を改良するためにシリカゲルの細孔内にCaCl₂などの無機塩を含浸することにより複合吸着剤の吸着量が大きく向上するという研究報告、また、親水性吸着剤と比較して比表面積、細孔容積が大きい疎水性吸着剤である活性炭を吸着剤として用いるための研究報告もある。

2. 研究の目的

上記で示した背景から、本研究では比較的比表面積、細孔容積が大きくメソ細孔径を容易に制御可能なレゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂を用いてメソポーラスカーボンに塩添着することでシステム運転操作圧力範囲においてシリカゲルやゼオライト系吸着剤能を凌ぐ、水蒸気吸着式ヒートポンプに適用可能な吸着量差の大きい炭素系水蒸気吸着剤の開発を試みた。

3. 研究の方法

(1)メソポーラスカーボンの調製：レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂の調製条件により様々な細孔径・細孔容積の塩添着母材材料を調製した。

(2)メソポーラスカーボンへ添着する無機塩種の検討：(1)で調製したメソポーラスカーボンへ添着量一定で異なる無機塩種を添着し、その水蒸気吸着量から適当な無機塩種を検討した。

(3)メソポーラスカーボンへの無機塩添着量の影響：(1)で調製したメソポーラスカーボンへ添着量を変化させ無機塩を添着し、それらの水蒸気吸着量から無機塩添着量の影響について検討した。

(4)メソポーラスカーボンの細孔径・細孔容積の影響：細孔径・細孔容積の異なるメソポーラス材料へ無機塩を添着し、水蒸気吸着量から細孔径・細孔容積の影響を検討した。

(1)~(4)の検討をスパイラルアップ的に進め水蒸気吸着式ヒートポンプに最適な吸着剤の開発を行った。

4. 研究成果

(1)は代表者の既往研究をベースに行われ、細孔径・細孔容積の異なるメソポーラスカーボン材料の調製をし、それらを用いて(2)~(4)の検討を順次行った。

(2)の検討において、無機塩を添着することで添着していないオリジナルのメソポーラスカーボンと比較して水蒸気吸着量が大きく増加することを確認したが、無機塩種は水蒸気吸着等温線にそれほど大きな影響を及ぼさないことが分かった(Fig. 1 参照：母材メソポーラスカーボンと5 wt%の無機塩を添着した試料)。

Fig. 1の説明：調製した試料の298 Kにおける水蒸気吸着等温線を示している。Fig. 1の低相対圧部(水蒸気吸着式ヒートポンプの操作範囲)において母材のメソポーラスカーボンのみ(I)の水蒸気吸着等温線と比べて塩5 wt%を添着したものの水蒸気吸着量が大きく増加していることが分かる。しかし、無機塩種の影響はほとんどない。

(3)の検討において、塩の添着量が増加するにしたがって、水蒸気吸着量が大きく増加することが確認できた(Fig. 2 参照：母材メソポーラスカーボンと塩化カルシウム10, 40 wt%を添着した試料)。このことから無機塩を添着可能なメソ細孔容積の大きな母材がより塩添着試料の調製に適していることが示唆された。Table 1にFig. 2で示した試料の吸着式ヒートポンプの一般的な操作範囲における各試料の水蒸気吸着量差を示した。塩を添着していない試料の吸着量差は0.02 kg/kgと大変小さい。しかし、塩化カルシウムの添加量が増加するに従ってその吸着量差は大きく増加し、0.22 kg/kgと11倍にまで増加した。

Fig. 2の説明：Fig. 1同様298 Kにおける調製試料への水蒸気吸着等温線を示している。塩化カルシウムの添着量が増加するに従って大きく水蒸気吸着量が増加していることが分かる。添着していない試料(I)と比較

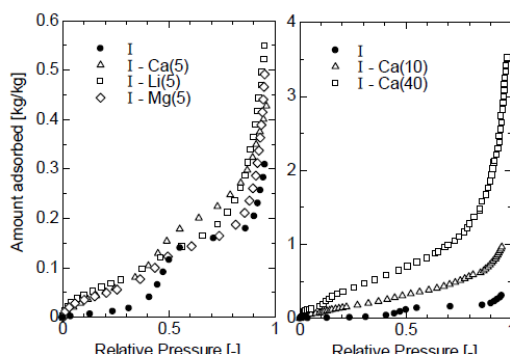


Fig. 1 異なる無機塩を添着させた試料の水蒸気吸着等温線 Fig. 2 Ca 添着量を変化させた試料の水蒸気吸着等温線

Table 1 相対圧 0.10 - 0.35 における吸着量差

sample	$\Delta q_{0.10-0.35}$ kg/kg
I	0.02
I - Ca(10)	0.10
I - Ca(40)	0.22

すると全吸着量は 8 倍に達している。

(4)において、Fig. 3, Table 2 に示すメソ細孔径の異なる試料を調製し、それらの水蒸気吸着等温線を測定した。メソ細孔径の中でもマイクロ細孔径に近い小さなメソ細孔は水蒸気吸着に使用されていることが確認され、メソ細孔径が大きくなりすぎると、水蒸気はその細孔には吸着できなくなることが実験結果より分かった (Fig. 4)。その大きな細孔径、細孔容積は無機塩を添着させるためにはとても重要で、メソポーラスカーボンへの無機塩最大添着量を 80wt%程度まで大幅に増加できる。さらに、その添着された吸着剤の水蒸気吸着量は大きく増加し、添着していない試料の全水蒸気吸着量と比較して 30 倍となり、この材料を用いた場合、水蒸気吸着式ヒートポンプの操作範囲における吸着量差は添加していない試料の場合の 35 倍、一般的に水蒸気吸着式ヒートポンプに使用されている材料の 4 倍程度と大幅に向上させることに成功した (吸着式ヒートポンプに使用される一般的なゼオライト系吸着剤の操作範囲における吸着量差は 0.20 kg/kg)。

Fig. 3 の説明 : RF ゲル調製時に触媒添加量を変化させることにより、メソ細孔径を制御可能であることを本研究代表者が過去に研究報告している。その方法を用い、細孔径が異なるメソポーラスカーボンを調製した。Fig. 3 は 77.4 K における窒素吸脱着等温線を示し、各図内に挿入された図はメソ細孔径分布を示している。左の図から右の図に行くにつれて、窒素吸着等温線は高相対圧部における急激な立ち上がりが大きくなり、メソ孔容積が増大していることが示唆される。また、同様に、左から右図の順に細孔径ピーク位置が右にシフトしメソ孔径が順に大きくなっていることが明らかである。これらを用いて細孔径による影響について検討し上述のような結果を得た。

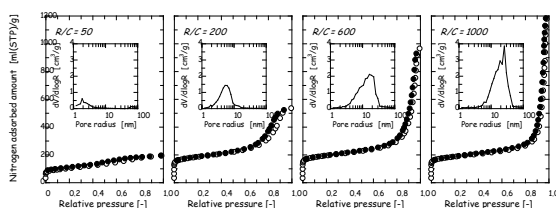


Fig. 3 The N_2 adsorption isotherms of RFCCs with different R/C ratio. Insets are the pore size distribution of RFCCs.

Table 2 Characteristic pore properties of prepared RFCCs.

Sample R/C	S_{BET} m^2/g	V_{micro} ml/g	V_{meso} ml/g	r_{peak} nm
50	358	0.07	0.24	1.9
200	677	0.16	0.65	5.7
600	716	0.18	1.29	16
1000	690	0.18	1.68	26

Fig. 4 の説明 : Fig. 3 で示した試料の水蒸気吸着等温線。Fig. 3 でメソ細孔径が一番小さかった左図が最も多くの水蒸気を吸着していることが分かる。その他のメソ孔径が大きいメソポーラスカーボンの水蒸気吸着等温線から吸着量がほぼ同じであることがわかる。このことから大きなメソ孔には水蒸気が吸着できないことが明らかである。この水蒸気吸着に使用されていないメソ孔容積を有効利用することこそが本研究の狙いであった。

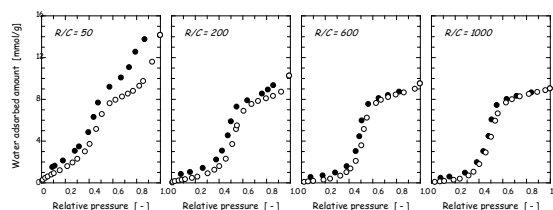


Fig. 4 The H_2O adsorption isotherms of RFCCs with different R/C ratio.

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 2 件)

- (1) Toshihide Horikawa, Tomoki Sekida, Jun'ichi Hayashi, Masahiro Katoh and Duong D. Do
A new adsorption-desorption model for water adsorption in porous carbons
Carbon, Vol. 49, No. 2, pp. 416-424, 2011.
- (2) Toshihide Horikawa, Yoshiyuki Kitakaze, Tomoki Sekida, Jun'ichi Hayashi and Masahiro Katoh
Characteristics and humidity control capacity of activated carbon from bamboo,
Bioresource Technology, Vol. 101, No. 11, pp. 3964-3969, 2010.

[学会発表] (計 8 件)

- (1) 堀河 俊英, Do D. D.
メソポーラス炭素材料の水蒸気吸着特性
化学工学会第 76 年会, 2011 年 3 月 22

日（東京）

- (2) 坂尾 倫幸, **堀河 俊英**, 加藤 雅裕, 林 順一
窒素含有多孔質炭素材料の製造とその水蒸気吸着特性
化学工学会第76年会, 2011年3月22日（東京）
- (3) 中原 大輔, 長谷川 拓磨, **堀河 俊英**, 加藤 雅裕
塩添着メソポーラス炭素材料の調製とその水蒸気吸着特性
化学工学会第76年会, 2011年3月22日（東京）
- (4) Jun'ichi Hayashi, **Toshihide Horikawa**, Yukari Ono and Katsuhiko Muroyama
Production of Carbon Aerogel with High Specific Surface Area
Chemeca2010, 2010年9月28日 (Adelaide)
- (5) 関田 知喜, **堀河 俊英**, 加藤 雅裕, 林 順一
炭化物の表面・細孔特性が水蒸気吸着に及ぼす影響
化学工学会 第75年会, B204, 2010年3月19日（鹿児島）
- (6) **堀河 俊英**, 北風 欣之, 関田 知喜, 加藤 雅裕, 林 順一
竹活性炭の製造とその表面・細孔特性および水蒸気吸着能評価
第2回化学工学3支部合同北九州大会, 31頁, 2009年10月31日(小倉)
- (7) **Toshihide Horikawa**, Yoshiyuki Kitakaze, Tomoki Sekida, Hayashi Jun'ichi and Masahiro Katoh
Characteristics and Humidity Control Capacity of Activated Carbon from Bamboo
Chemeca2009, 421, 2009年9月28日 (Perth)
- (8) 関田 知喜, **堀河 俊英**, 北風 欣之, 加藤 雅裕, 林 順一
多孔質炭化物への水蒸気吸着に及ぼす表面・細孔特性の影響
Chem-Eng 研究会サマーセミナー, 2009年8月31日(神戸)

[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・大学院ソシオテクノサイエンス
研究部・講師
研究者番号：90380112

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：