

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14455

研究課題名(和文) 相変化物質担持吸着剤の開発による等温・断熱吸脱着プロセスの実現

研究課題名(英文) Development of phase-change-material loaded adsorbents for realization of isothermal and adiabatic adsorption process

研究代表者

迫田 章義 (Sakoda, Akiyoshi)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：30170658

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：吸脱着プロセスにおいては、吸着/脱着時に発生する吸着/脱着熱の制御が安定運転のために重要となる場合がある。そこで本研究では、吸脱着操作で発生する吸脱着熱の迅速な除熱とその再利用を目的として、相変化物質(PCM(Phase Change Material))担持吸着剤を試作し、等温・断熱吸脱着プロセスの実現を目指した。具体的には、気相導入という方法を新たに開発することにより単層カーボンナノチューブのメソ孔にPCMを担持し、ナノチューブの外表面に様々な官能基を付けることで吸着選択性を持たせ、吸着と熱管理をナノスケールの近距離で行い、吸脱着熱の瞬時蓄熱・放熱を可能とする吸着剤を作製した。

研究成果の概要(英文)：In adsorption/desorption process, it is often important to control adsorption and desorption heats for its stable operation. Thus, the objective of this study is to develop phase-change-material loaded adsorbents for rapid removal and reuse of adsorption and desorption heats. Specifically, carbon nanotube was used as a base material. The external surface of the nanotube can be modified with several types of functional groups, which provides different types of adsorption selectivity for the external surface. On the other hand, PCM was introduced to the mesopores of the nanotube, which provides the function of heat absorption and radiation for the mesopores. This realizes instant heat transfer, because the distance between the adsorption site and PCM is nanometer scale.

研究分野：環境化学工学

キーワード：吸着 相変化物質 等温断熱プロセス

1. 研究開始当初の背景

近年、低質な熱エネルギーの有効利用の観点から、相変化物質 (PCM (Phase change material)) が注目されており、様々な分野での利用が進んでいる。PCM とは、主には融解・凝固によって一定温度で熱を吸収・放出する物質を指し、顕熱を利用する従来の熱媒体と比べて熱容量が格段に大きいという特長をもつ。一方で、吸着プロセスでは、吸脱着熱の管理が不可欠な設計要素となることが少なくない。吸着式ヒートポンプでは、吸着塔からの吸脱着熱の除熱性能がヒートポンプ自体の性能を大きく左右する。また、水素自動車の吸着式水素貯蔵タンクにおいても、吸着能力の低下や異常な温度上昇の防止のため、水素充填時の吸着熱の除熱が不可欠である。水素吸蔵剤の吸着性能は吸着熱と相関があり、低圧 (0.1-1MPa) でも優れた水素吸蔵量を持つがゆえに莫大な吸着熱 (30MJ/M) を発する水素吸蔵合金は、充填用タンクには熱管理の点で不適とされ、むしろ高圧 (700MPa) が必要となるが吸蔵性能と吸着熱 (10MJ/M) がバランスした一部の MOF が実用化に有望視されている。このように短時間で大きな吸脱着熱が繰り返し発生する吸着プロセスでは、吸着剤の性能と同等に吸着熱の管理が重要になる場合がある。そこで、大きな熱容量を持つ PCM の活用が期待されるが、既往の研究では数本の論文で論じられているにすぎず、検討内容も実用化にはほど遠い。その原因の一つは、吸着操作に不可欠な圧力スウィングに対する PCM カプセルの安定性の問題であると考えられる。PCM はマイクロカプセルの形で吸着プロセスへの応用が検討されているが、真空、高圧下でカプセルが壊れ、漏れ出した PCM が対象物質の実質的な吸着サイトであるミクロ孔を汚染する。また、発生する吸着熱に相当する量の PCM カプセルを吸着塔に吸着剤と共に充填しても、瞬時に発生した吸着熱を迅速に除熱することは困難であり、短時間の吸着操作では期待通りの性能が得られない場合がある。これは、PCM-吸着剤粒子間の熱の移動は放射伝熱の他は、実質的には熱容量の小さい空隙中の気体を介して行われるためであろう。このように PCM カプセルの形で運用するがゆえの制約があり、この分野を発展させるには、吸着剤および PCM の新たな形での運用を模索する必要がある。

2. 研究の目的

吸脱着プロセスにおいては、上記のよう

に吸着/脱着時に発生する吸着/脱着熱の制御が安定運転のために重要となる場合がある。そこで本研究では、吸脱着操作で発生する吸脱着熱の迅速な除熱とその再利用を目的として、PCM 担持吸着剤を試作し、等温・断熱吸脱着プロセスの実現を目指した。このようなコンセプトを具現化する第一歩として、具体的には、PCM の気相導入という方法を新たに開発することにより単層カーボンナノチューブ (SWCNT) のメソ孔に PCM を担持し、ナノチューブの外表面に様々な官能基を付けることで吸着選択性を持たせ、吸着と熱管理をナノスケールの近距離で行い、吸脱着熱の瞬時蓄熱・放熱を可能とする吸着剤を作製し、このようなコンセプトの吸着剤の有効性を確認することを目的とする。図 1 に提案する吸着剤の概念図を示す。



図 1 提案する吸着剤の概念図

3. 研究の方法

従来、メソ孔に閉じ込められた物質の融解挙動は、主に基礎現象論的な視点から、水や窒素などの単純な分子で検討されてきたが、一般的に、メソ孔内では、バルク状態と比較して融点や融解熱の顕著な低下が見られる。これらの現象は、細孔壁近辺にある厚みの不凍膜を仮定した上で、Gibbs-Thomson 理論を適用することで、ある程度定量的に説明する試みもある。近年、メソ孔中の有機系 PCM についても、融解・凝固挙動が検討され始め、同様に融点や融解熱の低下が観察されているが、特に融解熱についてまとまった知見が報告されていない。一方で、SWCNT 外表面の官能基の修飾については、すでに多くの研究が存在する。そこで本研究では、まずは有機系 PCM について融解挙動を融解熱、融点の観点から体系的に整理し、メソ孔内でも有機系 PCM を十分に機能させるための条件設定を行う。官能基についてはカルボキシル基の修飾に絞り、水蒸気を吸着質としてその吸着特性を調べることにより提案吸着剤の有効性を検討することとした。以下に詳細

な実験方法を示す。

3.1 PCMの融点・融解熱の測定

3.1.1 メソポーラス材料の調製

PCMのメソ孔内での融解特性を調べるため、既往の研究に基づき、メソポーラスカーボン CORNL-1 とメソポーラスシリカ SBA-15 を合成した。また、CORNL-1 をオゾン酸化し、細孔径分布はほぼ同じであるが、含酸素表面官能基量が大きく異なるサンプルを調製し、CORNL-1-O3 と命名した。これらのサンプルの特性解析は XRD、窒素吸着、Boehm 滴定によって行った。

3.1.2 細孔内への PCM の気相導入

直鎖アルカン、直鎖脂肪アルコールの2種類の PCM について、気相経由導入という新たな方法で CORNL-1 の細孔に担持した。具体的には、100-130 において、密閉容器内で気体状態の PCM と CORNL-1 を接触させることにより、PCM を細孔内に吸着・導入した。PCM の担持量は重量変化により測定した。同一法により、直鎖アルカンを SBA-15 の細孔に担持した。

3.1.3 PCM の融点・融解熱の測定

PCM を担持した各種吸着剤の融点と融解熱を示差走査熱量計 DSC(shimazu, TA-60) により測定した。

3.2 PCM 内包カルボキシル化 SWCNT の調製と特性評価

3.2.1 調製

市販のカルボキシル化 SWCNT(Aldrich) に上述の方法でオクタデカンを細孔内に導入し、オクタデカン内包カルボキシル化 SWCNT を調製した。

3.2.2 水蒸気吸着等温線

水蒸気吸着等温線を重量法により測定した。測定温度は 0、16、27、50 である。また、これらの結果から等量吸着熱を算出した。

3.2.3 PCM 内包吸着剤の有効性評価

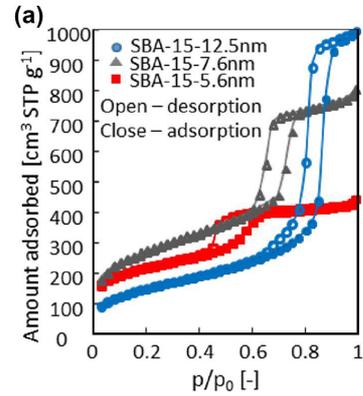
本研究の目的より、断熱充填系において PCM 内包吸着剤が有効であるか、熱収支計算より評価した。

4. 研究成果

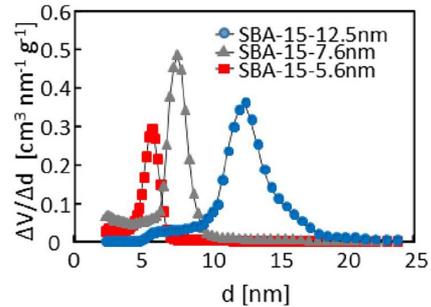
4.1 細孔内への PCM の充填方法や PCM の融解特性

4.1.1 メソポーラス材料の特性解析

窒素吸着等温線を測定し、細孔径分布を算出した結果、窒素吸着等温線および XRD より 5.6 nm, 7.6 nm, 12.5 nm の異なる細孔径を有する SBA-15 が合成できていることを確認した(図2)。また、6.3 nm の均一な細孔径分布を有する CORNL-1(MC) が合成でき



(a) SBA-15 の窒素吸着等温線



(b) SBA-15 の細孔径分布

図2 SBA-15 の特性解析結果

表1 CORNL-1 の官能基量

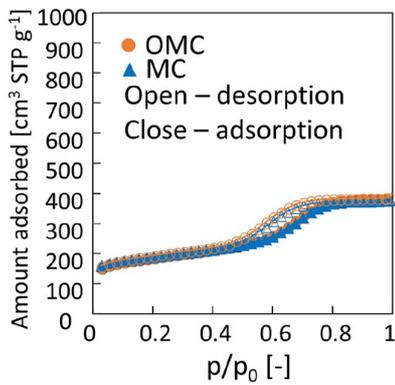
含酸素官能基量 [mmol/g]	CORNL-1	CORNL-1-O3
フェノール性ヒドロキシル基	0.846	4.586
カルボキシル基	0.047	1.086

ていることが確認できた。これをオゾン処理し、含酸素官能基を導入した CORNL-1-O3(OMC)も、同等の細孔径を有することがわかった(図3)。また、続いて、表1に Boehm 滴定による表面官能基量の結果を示す。表面をオゾンにより酸化することで、全含酸素官能基量が大幅に増大していることを確認した。

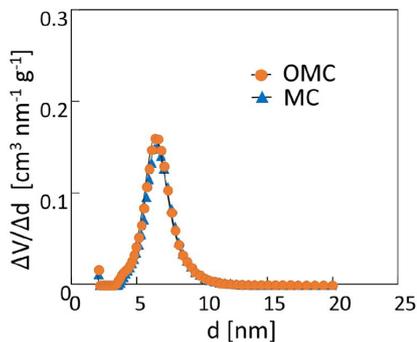
4.1.2 細孔内への PCM の導入

一例として SBA-15 の細孔内での PCM の充填率を図4に示す。それぞれの PCM が細孔容積をほぼ満たしており、気相導入法によってメソ細孔内に十分な量の PCM を充填できることがわかる。PCM の細孔への導入は、一般的には液相導入法で行われてきたが、気相経由による PCM の導入は、細孔への担持量の正確な把握が可能である。また、細孔以外の余計な場所に PCM が過剰に担持されず、外表面に修飾した官能基も吸着機能を失うことなく有効に働くため、提案吸

着剤を開発するために必要不可欠な方法と言える。

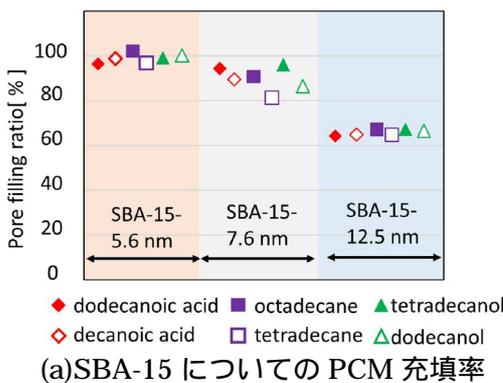


(a) CORNL-1 (MC)、CORNL-1-03 (OMC) の窒素吸着等温線

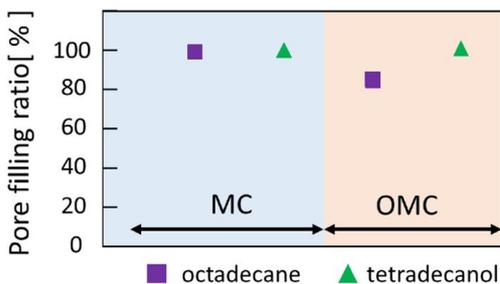


(b) CORNL-1 (MC)、CORNL-1-03 (OMC) の細孔径分布

図3 CORNL-1 の特性解析結果



(a) SBA-15 についての PCM 充填率



(b) CORNL-1 についての PCM 充填率

図4 気相導入による PCM の充填率

4.1.3 細孔内の PCM の融解特性評価

本研究において、各種官能基は提案吸着剤の吸着機能を担う重要な部位である。従って表面官能基が多く存在する状態においても、メソ孔に充填した PCM を十分に機能させる必要があると考えられるが、メソ孔に充填した PCM の融解特性の表面官能基依存性については、既往の研究で殆ど知見がない。そこで CORNL-1 および CORNL-1-03 に各種 PCM を導入し、DSC を測定した。その結果を図5に示す。オクタデカンの場合、CORNL-1、CORNL-1-03 のいずれに充填した場合においても、融点及び融解熱の変化が殆どないことがわかる。一方、テトラデカノールの場合、CORNL-1-03 では、多少融点が低下するとともに、融解熱が大幅に低下した。これより、PCM の種類によっては、表面官能基が多く存在する状態において潜熱が十分でない場合が存在することがわかった。テトラデカノールが、含酸素官能基により融解熱が大きく低下する理由としては、テトラデカノールのヒドロキシル基が、メソ孔壁の含酸素官能基から非常に強い相互作用力（水素結合）を受けるため、表面近傍のテトラデカノールが低温においても凝固しないためと考えられる。以上から、アルカン系のような、表面官能基と強い相互作用を持たない PCM を選択することにより、メソ孔壁に極性基が多く存在する場合でも、十分に PCM を機能させることが可能と考えられる。

次に、各種のメソポーラス材料に担持されたオクタデカンの融解熱の細孔径依存性を図6に示す。CORNL-1 ではなく主に SBA-15 により細孔径依存性を調べた理由は SBA-15 が細孔径制御に優れている試料のためである。融解熱は細孔径と比例して増加し、吸着剤の種類によって融解熱に差はあるが、概ね 10 nm 程度以上において、バルク状態の PCM の融解熱の 50%以上を確保できることがわかった。

従って、PCM としてアルカン系、細孔径として 10 nm 以上のメソ孔を有するものを選択することで、充填した PCM を十分に機能させることがわかった。

4.2 PCM 内包カルボキシル化CNTの水蒸気吸着特性

4.2.1 水蒸気吸着等温線および等量吸着熱の測定

カルボキシル化 SWCNT と PCM 内包カルボキシル化 SWCNT の水蒸気吸着等温線を図7(a)に示す。担持した PCM はアルカン系の

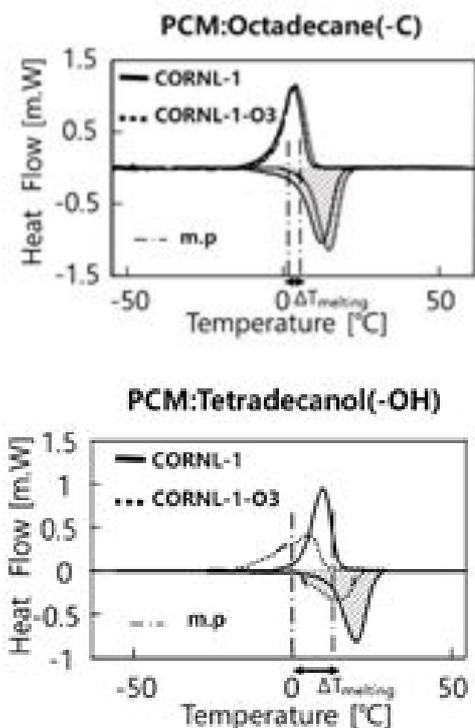


図5 CORNL についての DSC の結果

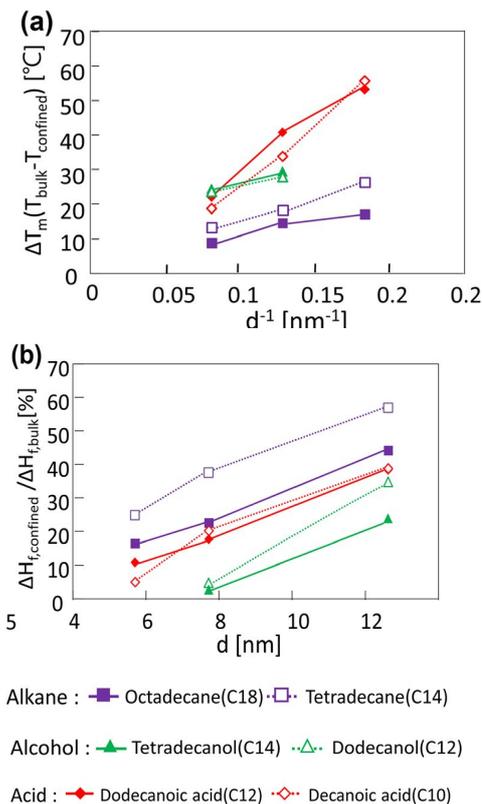
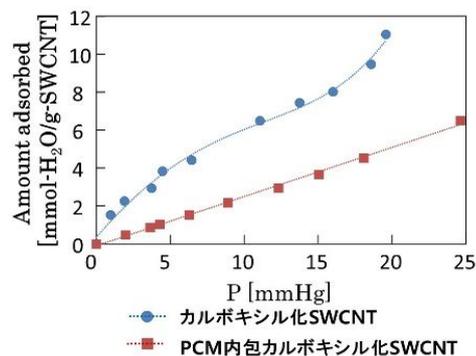


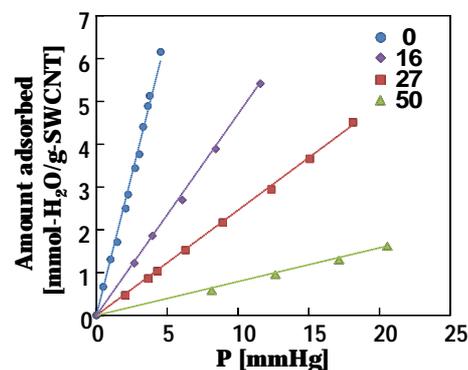
図6 (a)融点、(b)融解熱の細孔径依存性

オクタデカンあり、購入したカルボキシル化 SWCNT の細孔径は 5 - 30 nm へと広い分布の細孔径を有している。そのため、バル

ク状態の融解熱の 50%以上の融解熱を確保できたことを確認している。また、各温度における PCM 内包カルボキシル化 SWCNT の水蒸気吸着等温線を図 7 (b)に示す。図 7 (a)より、気相導入によって PCM を担持すると、充填しないものに対して吸着能力は概ね半分程度になる。これは PCM を充填した場合、SWCNT の内壁部分にある全体の半分のカルボキシル基が吸着機能を失ったためと考えられる。次に、図 9 より吸着温度が 0 から 50 に上昇すると、吸着量は概ね 1/10 程度まで大幅に減少することがわかる。これは PCM を担持することによって失われる以上の非常に大きな減少である。実際吸着プロセスにおいて系の温度が数十程度上昇することはしばしば起こるため、吸着量を多く確保するためには温度制御がとても重要であると言える。その有効性評価については、後に定量的に考察する。等量吸着熱をこの結果から算出したところ、 41.3 kJ/mol となった。



(a)カルボキシル化 SWCNT と PCM 内包カルボキシル化 SWCNT の水蒸気吸着等温線



(b)カルボキシル化 SWCNT の水蒸気吸着等温線の温度依存性

図7 水蒸気吸着等温線

4.2.2 PCM 内包吸着剤の有効性評価

ガス吸蔵のような瞬時に大量のガスを吸着させる断熱吸着プロセスを仮定する。詳細条件として表 2 に示すような条件を仮定した。この仮定のもとに熱収支は以下の式で表される。

$$\text{Case 1) PCM 存在下} \quad Q_d \times q = (\varepsilon C_{p,air} + \gamma(C_{p,c} + C_{p,PCM}))w(T - T_0)$$

$$\text{Case 2) PCM なし} \quad Q_d \times q = (\varepsilon C_{p,air} + \gamma C_{p,c})T - T_0$$

吸着等温線：

$$q = k_0 \exp(Q_{st}/RT) \times P \quad (\text{Eq. 3})$$

ここで、 Q_d :微分吸着熱、 Q_{st} :等量吸着熱、 R :気体定数、 q :吸着量、 ΔH :融解エンタルピー、 w :充填量、 ε :空隙率、 γ :充填率、 $C_{p,c}$:SWCNT 熱容量、 $C_{p,PCM}$:PCM 熱容量、 $C_{p,air}$:水蒸気の熱容量

上記の熱収支から、蒸気圧が 6mmHg の場合、PCM 存在下では温度上昇 T は 4.3、PCM が不在の場合 $T = 33.7$ となる。この温度変化により吸着量は PCM 存在下で 0.26 mmol/g 低下、PCM が不在の場合 4.08 mmol/g 低下することが試算される。結果的に PCM を担持することで半分ほど吸着機能を失ったとしても、PCM を担持することで担持しない場合より 2 倍の吸着量を確保することができる。以上より、断熱充填系において提案吸着剤の適用は非常に有望であると思われる。

表 2 各種パラメーター

記号	仮定値
ε	0.3
γ	0.7
T_0	300 K
P	6.5 mmHg ($P/P_0 = 1/4$)

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 1 件)

Jihye Choi, Hirotaka Fujita, Masaru Ogura, Akiyoshi Sakoda, Confinement effect on enthalpy of fusion and melting

point of organic phase change materials in cylindrical nanospace of mesoporous silica and carbon, Adsorption, 24, 査読有り, 2018, 345-355

[学会発表](計 3 件)

崔智慧, 藤田洋崇, 小倉賢, 迫田章義, メソポーラス物質の細孔に閉じ込められた相変化物質(PCMs)の融点及び融解熱の変化、第 33 回ゼオライト研究発表会、2018 年

崔智慧, 藤田洋崇, 小倉賢, 迫田章義, 相変化物質内包カーボンナノチューブによる迅速な吸着熱の制御、第 31 回日本吸着学会研究発表会、2018 年

崔智慧, 藤田洋崇, 迫田章義, ナノ空間に閉じ込められた相変化物質による吸着熱の制御、化学工学会、2017 年

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

なし

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

迫田彰義 (SAKODA, Akiyoshi)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：30170658

(2) 研究分担者

小倉賢 (OGURA, Masaru)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：50298155