

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K18357

研究課題名(和文) 低温排熱有効利用のための階層的細孔構造を有する高性能水蒸気吸着材の開発

研究課題名(英文) Development of carbon-based high performance water adsorbent for adsorption heat pump/desiccant cooling

研究代表者

藤木 淳平 (Fujiki, Junpei)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・特任助教

研究者番号：20530190

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、窒素含有カーボンの細孔特性および表面化学構造が水蒸気吸脱着特性に及ぼす影響を解明することで、高性能吸着ヒートポンプ・デシカント用カーボンの開発に繋がる知見を得ることを目的とした。検討の結果、窒素官能基を有するカーボン表面では、双極子相互作用および水素結合性相互作用により水分子の初期吸着が促進され、それに伴い水蒸気吸着等温線の立ち上がり相対圧が低圧側にシフトすることが示唆された。また、吸着相互作用エネルギーの計算結果より、水蒸気吸着に有効と考えられる窒素官能基種を特定した。更に、特定の賦活剤を利用することで、簡便かつ迅速に高性能な窒素含有カーボンが得られるマイクロ波賦活手法を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、水蒸気吸着の分子論的解析を行い、窒素含有カーボン表面における水分子の吸着機構を明らかにし、更にマイクロ波加熱を用いた高水蒸気吸着窒素含有カーボンの作製手法を見出したことで、カーボンへの水蒸気吸着における表面官能基の役割についての基礎的知見が得られ、吸着式ヒートポンプなどの低温排熱有効利用技術の発展に寄与する知見が得られた。また、未だ利用用途が限られているバイオマスであるキトサンを原料とした機能性材料創成の可能性を示したことで、廃棄物有効利用の観点から持続可能社会実現への貢献も期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, the adsorption mechanisms of water vapor onto nitrogen-doped carbon was investigated for further development of carbonaceous adsorbent for adsorption heat pump/desiccant cooling (AHP/DC) systems. A density functional theory calculation study based on X-ray photoelectron spectroscopy analyses of nitrogen-doped carbons indicated that pyridinic, amide, and quaternary N groups might be effective for low-pressure water adsorption. The water adsorption capacities of the prepared carbons at the low-pressure region ($P/P_0 < 0.1$) were dependent on the surface density of nitrogen or oxygen functional groups. In addition, the shape of water isotherms preferable for AHP/DC was observed for the carbons with an appropriate surface density of nitrogen functional groups. According to the results of the reconsideration for synthesis procedure, microwave-assisted activation of chitosan gel using appropriate alkali carbonate gave nitrogen-doped carbon with high water adsorption capacity.

研究分野：吸着、熱工学

キーワード：カーボン 水蒸気吸着 窒素官能基 マイクロ波加熱

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

低温廃熱利用技術は、CO₂ 排出量削減・省エネルギーに有効であることから、地球温暖化対策技術のひとつとして期待されている。吸着現象を利用した技術として、100°C 以下の低温排熱を利用して冷房、冷蔵、高温蒸気生成を行う吸着式ヒートポンプ、除湿を行うデシカント空調が開発、実用化されている。

吸着式ヒートポンプは、シリカゲルやゼオライト、活性炭などの吸着材が熱媒体を吸着する際に生じる吸着熱または蒸発潜熱により冷熱・温熱を得て、その熱を冷房・高温蒸気生成等に用いるシステムである。熱媒体には、高蒸発潜熱、低環境負荷である水が広く採用されており、低温排熱や自然エネルギーにより吸着材を再生するため、省エネルギー化技術として期待されている。

吸着式ヒートポンプやデシカントに用いられる吸着材には、低温再生性および狭い相対圧範囲において高い吸着量差を有することが求められる。ゼオライトは、非常に強く水蒸気を吸着するため、低温再生に向いておらず、シリカゲルは、デシカントや吸着式冷凍機などに既に使われているが、操作湿度範囲における有効吸着量が少ないため装置が大型化するという課題がある。このように、吸着材の吸脱着性能の向上が、省エネルギー、装置小型化、プロセス簡略化への課題となっている。

吸着式ヒートポンプ、デシカント用吸着材の基礎吸着特性は、水の吸着等温線から簡易評価することが可能であり、排熱温度 T_d における飽和蒸気圧を P_d 、吸着温度 T_a における飽和蒸気圧を P_a 、生成熱温度 T_h における飽和蒸気圧を P_h とすると、吸着等温線上の相対圧 $_{des.} (= P_a/P_d)$ 、 $_{ads.} (= P_h/P_a)$ における吸脱着量差が重要になる。90 以下の低温の廃熱利用を考えれば、脱着相対圧は 0.1-0.2 程度となる。吸着相対圧の操作条件は、大抵の場合ヒートポンプで 0.2~0.3、デシカントで 0.3~0.5 の範囲に収まる。以上のことから、相対圧が 0.1~0.4 の領域において吸着量差が大きい水蒸気吸着材の開発が望まれる。

2. 研究の目的

本研究は、窒素含有カーボンの特異的な水蒸気吸着性能に着目し、カーボンの細孔特性および表面化学構造が水蒸気吸脱着特性に及ぼす影響を解明することで、高性能吸着ヒートポンプ・デシカント用多孔質カーボンの開発に繋がる知見を得ることを目的とした。吸着ヒートポンプでは、熱媒体である水の吸着速度および吸着量の増大が冷熱生成性能向上への課題とされているため、実験および計算化学的アプローチによりカーボン細孔表面における水の吸着機構を解明することで、高水蒸気吸着カーボンの設計を行い、その知見に基づいて、合成法の最適化および細孔構造の階層化を検討し、水蒸気吸着性能の向上を図った。

3. 研究の方法

本研究では、高性能吸着ヒートポンプ・デシカント用多孔質カーボンの設計・開発を行う。まず、実験結果に基づく量子化学計算により、窒素含有カーボンの細孔表面における水蒸気吸着機構の解明を行う。この検討により、高い水蒸気吸着性能を有するカーボンの細孔構造を設計する。その材料設計指針に基づく、窒素含有カーボンの合成手法の改良、最適化による吸脱着量の増大および鑄型法を用いたカーボンへのマクロ孔付加による吸着速度の向上を検討することで、高冷熱生成性能を有するマクロ孔-ミクロ孔直結型の窒素含有カーボンの精密合成法の確立を図り、低温排熱有効利用(高効率吸着式ヒートポンプ・デシカント)のための材料創成に関する知見を得る。

4. 研究成果

窒素含有カーボンにおける水蒸気の吸着機構を検討するにあたり、まずは含窒素化合物であるキトサンを原料として細孔特性(比表面積、細孔容積)および表面化学特性(窒素含有量)の異なるカーボンをアルカリ炭酸塩(Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3)を用いた化学賦活により作製し、その水蒸気吸着性能を評価した。その結果を図1に示す。図1より、どの賦活剤を用いた場合においても 600~700 で賦活を行うことで吸着式ヒートポンプ・デシカントに適したS字型の吸着等温線を示すカーボンが得られることがわかった。また、得られた等温線より、 $P/P_0 = 0.1$ と $P/P_0 = 0.3, 0.4, 0.5$ との間における有効吸着量 ($q_{0.3-0.1}$, $q_{0.4-0.1}$, $q_{0.5-0.1}$) を算出した結果、デシカントの操作条件に対応

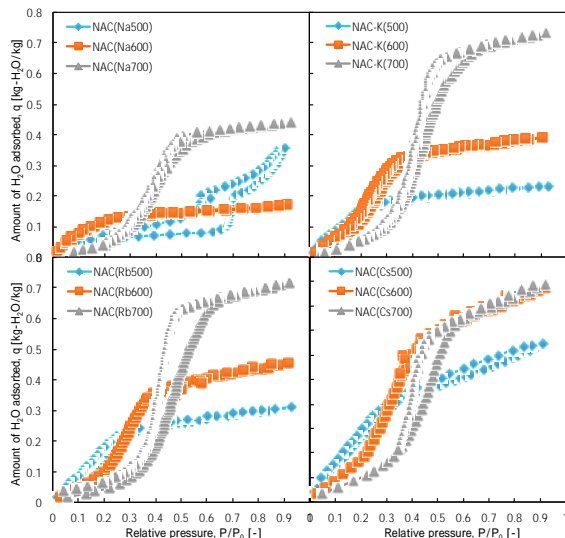


図1 窒素含有カーボンにおける水蒸気吸着等温線 (25)

する $q_{0.5-0.1}$ はカーボンの比表面積に比例して増加するが、ヒートポンプの操作条件に対応する $q_{0.3-0.1}$ および $q_{0.4-0.1}$ は $1500\text{m}^2/\text{g}$ 程度までは比表面積に比例して増加するが、それ以上では低下していくため、比表面積のみには関連しないことが示唆された。

次に、各相対圧における水蒸気吸着量に影響する材料特性を調査した。その結果、図2に示すように、低相対圧領域 ($P/P_0 < 0.1$) における水蒸気吸着量はカーボン表面における極性官能基量 (窒素および酸素官能基量) が高くなるほど増加する傾向がある一方、高相対圧領域 ($P/P_0 > 0.5$) における水蒸気吸着量はカーボンの細孔特性 (比表面積、細孔容積) に依存することが明らかになった。したがって、カーボン骨格への窒素付与は低相対圧における水蒸気の初期吸着促進に有効であると考えられる。

更に、吸着式ヒートポンプ・デシカント用吸着材に重要である水蒸気吸着等温線の立ち上がり相対圧に影響する材料特性を調査した。ここでは、無次元吸着量 q/q_{\max} が 0.5 になるときの相対圧を水蒸気吸着等温線の立ち上がり相対圧 ($P/P_0@Q_{0.5}$) と定義した。その結果、図3に示すように、カーボン表面における窒素密度が高くなるほど $P/P_0@Q_{0.5}$ が低圧側にシフトすることが示唆された。カーボン骨格への窒素付与は水蒸気の初期吸着を促進することと併せて考えると、窒素官能基に吸着された水分子周りで水蒸気吸着が進行し、それらが互いに繋がることで水蒸気吸着層の形成および毛管凝縮の発現を誘起することが、窒素付与の効果であると考えられる。

実験的な検討により、カーボン骨格への窒素付与が水蒸気吸着に与える効果は推察できたが、どのような種類の窒素官能基がより水蒸気吸着を促進するかを明らかにすることで、更なる性能向上のためのカーボンの細孔表面構造の設計指針が得られると考えられる。そこで、窒素含有カーボン表面における水分子の吸着状態計算を実施した。まず、窒素含有カーボンの XPS N1s スペクトルを解析した結果より決定したカーボン表面に存在する 9 種類の窒素官能基を有するカーボン表面モデルを作成し、B3LYP/6-31G+d, p レベルの密度汎関数法により構造最適化を行った。その結果、窒素官能基を有するカーボン表面では、窒素官能基周りに電子的な偏りが生じ、それに起因して生じる双極子モーメントが水分子の双極子モーメントと相互作用することにより、吸着初期に水分子を吸着するとの推察が得られた。また、各種窒素官能基を有するカーボン表面の部分構造モデルと水分子の吸着状態モデルの構造最適化計算より得られたエネルギーから吸着相互作用エネルギーを推算した結果 (図4) より、水蒸気吸着に有効と考えられる窒素官能基種を推定した。これらの計算結果および吸着状態の構造解析結果より、カーボン表面における水蒸気吸着では、特に水素結合性の相互作用が吸着性能の向上に重要であり、ピリジン系官能基、アミド基およびアンモニウムカチオンが水蒸気吸着能の向上に有効である可能性が示唆された。

以上の検討により窒素含有カーボンの改良指針が得られたため、カーボンの作製方法を再検討した。ここでは、アルカリ炭酸塩 (Na_2CO_3 , K_2CO_3) を用いた化学賦活において、賦活時間の短縮およ

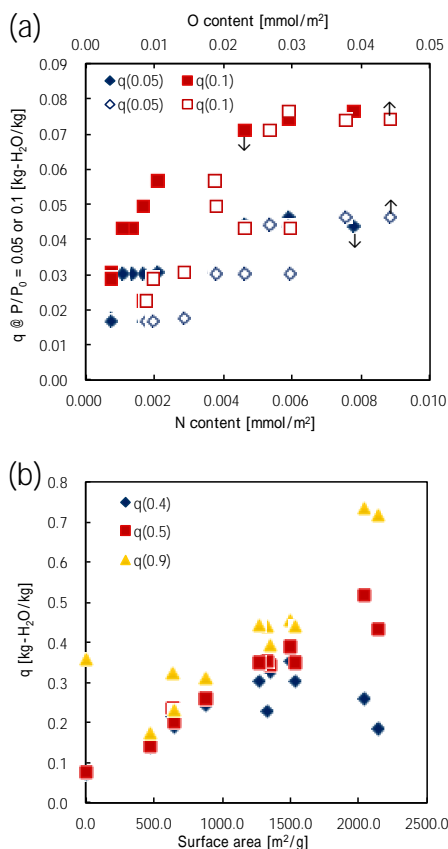


図2 カーボンの官能基量(a)および比表面積(b)と水蒸気吸着量の関係

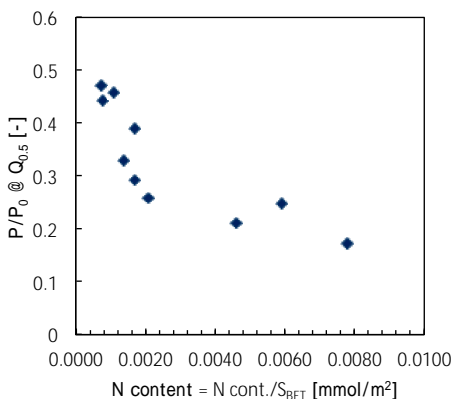


図3 カーボンの表面窒素密度と $P/P_0@Q_{0.5}$ の関係

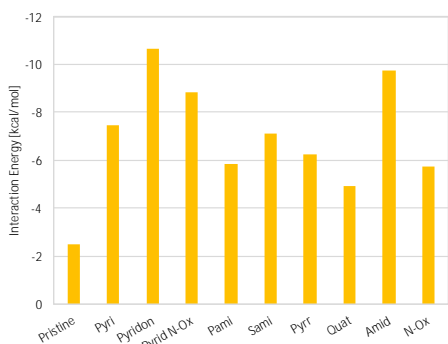


図4 各種含窒素官能基への水分子の吸着相互作用エネルギー

表 1 作製したカーボンの細孔特性

Heating method	Activation temp. [°C]	Heating time [min]	BET surface area [m ² /g]	Total pore volume [cm ³ /g]	Micropore volume [cm ³ /g]
Electric furnace	400	60	409.2	0.21	0.13
	500	60	760.7	0.39	0.26
	600	60	1327.1	0.64	0.46
Microwave	-	3	1189.5	0.55	0.33

び均一加熱により窒素ロスの低減および細孔構造の均一性向上が期待できるマイクロ波加熱を利用した作製手法を検討し、その水蒸気吸着性能を評価した。その結果、本検討の実験条件下においては、賦活剤に Na₂CO₃ を使用した場合にはマイクロ波加熱による炭化賦活がうまくいかず、原料のキトサンが残存する結果となった。一方、賦活剤に K₂CO₃ を使用した場合には短時間（1～3分間）での炭化賦活が可能であった。マイクロ波加熱および管状炉加熱により作製したカーボンの細孔特性を表 1 に示す。表より、3分間のマイクロ波加熱により作製したカーボンは管状炉で 500～600 で炭化賦活したカーボンと同等の細孔特性を有することが確認された。また、SEM 画像よりマクロ孔の存在が確認されたことから、マイクロ波加熱により作製したカーボンは、マクロ孔とマイクロ孔の階層的な細孔構造を有することが明らかになった。

また、作製したカーボンの水蒸気吸着性能を評価した結果を図 5 に示す。図 5 より、3分間のマイクロ波加熱により作製したカーボンは管状炉により 600 で炭化賦活したカーボンと類似した水蒸気吸着量を有することが確認された。しかしながら、毛管凝縮に起因する等温線の立ち上がり相対圧は、マイクロ波加熱により作製したカーボンの方が高相対圧側に現れている。これはマイクロ波加熱により作製したカーボンはメソ孔がより発達し細孔径が大きいことに起因していると考えられる。得られた等温線より、マイクロ波加熱により作製したカーボン有効吸着量（ $q_{0.3-0.1}$, $q_{0.4-0.1}$, $q_{0.5-0.1}$ ）を算出した結果、等温線の立ち上がり相対圧が高いため、管状炉により 600 で炭化賦活したカーボンには及ばないものの、400～500 で炭化賦活したカーボンよりも高い有効吸着量を有することが示された。既存の高性能吸着材と比較しても、ヒートポンプ操作圧力範囲において同等程度、デシカント操作圧力範囲においてより高い水蒸気吸着性能を有することが確認された。マイクロ波加熱により作製したカーボンは等温線の立ち上がり相対圧が高相対圧側にあるため、有効吸着量が期待したほど高くはならなかったが、前駆体調製や賦活条件等を改良することで、細孔径の制御およびマイクロ孔容積の増大が可能であると考えられるため、デシカントだけでなく吸着ヒートポンプ向けの高性能多孔質カーボンの調製が期待できる。

本研究において窒素含有カーボンの水蒸気吸着挙動を明らかにし、マイクロ波加熱による炭化賦活法を見出したことで、より高性能な高性能多孔質カーボンの開発につながる知見が得られた。

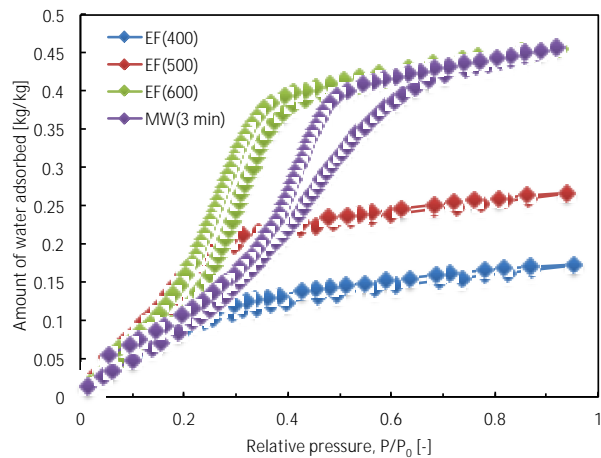


図 5 各種窒素含有カーボンへの水蒸気吸着等温線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fujiki Junpei, Yogo Katsunori	4. 巻 492
2. 論文標題 Water adsorption on nitrogen-doped carbons for adsorption heat pump/desiccant cooling: Experimental and density functional theory calculation studies	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 776 ~ 784
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.267	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Junpei Fujiki, Katsunori Yogo
2. 発表標題 Experimental and DFT Calculation Studies on Water Vapor Adsorption on Nitrogen-Doped Carbons
3. 学会等名 13th International Conference on Fundamentals of Adsorption (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤木 淳平
2. 発表標題 カーボン表面の含窒素官能基への水蒸気吸着モデルの密度汎関数計算
3. 学会等名 第32回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤木 淳平、余語 克則
2. 発表標題 水蒸気吸着におけるカーボン表面の含窒素官能基の影響
3. 学会等名 分離技術会年会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤木淳平、余語克則
2. 発表標題 窒素含有カーボンにおける水蒸気吸着挙動
3. 学会等名 第31回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----