

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630342

研究課題名(和文) 酸化物ナノ粒子へのガス吸着を利用した蓄熱材料の原理実証

研究課題名(英文) Development of Heat Storage Materials Utilizing Gas Adsorption on Oxide Nanoparticles

研究代表者

高村 仁 (TAKAMURA, Hitoshi)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30250715

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)：本研究ではCeO₂ナノ粒子への水蒸気吸着を利用した蓄熱材料の可能性を検証することを目的とした。CeO₂ナノ粒子粉末は紫外レーザー法を用いて作製された。作製されたCeO₂ナノ粒子の一次粒径は3.55 nm、二次粒径は8.97 nmと算出された。水蒸気吸着量は $p/p_0 = 0.4$ 、25 のとき50 cm³/gであった。このとき蓄えられる熱量は165 J/g (0.17 MJ/kg)と算出された。この蓄熱量は軽い酸化物ナノ粒子の利用により改善される。蓄熱デバイスとしての特性評価は水蒸気導入後の温度変化を測定することで行われ、約0.5 の温度変化が約1時間続くことが確認された。

研究成果の概要(英文)：A possibility of heat storage materials based on water vapor adsorption on CeO₂ nanoparticles has been examined in this study. The CeO₂ nanoparticles were prepared by UV-laser irradiation technique. The primary and secondary particle size of CeO₂ prepared were estimated to be 3.55 and 8.97 nm, respectively. The amount of water-vapor adsorbed on the CeO₂ nanoparticles were 50 cm³/g under $p/p_0 = 0.4$ at 25 degC. Based on this value, their heat storage capacity was calculated to be 165 J/g (0.17 MJ/kg). This capacity can be further improved by using light-weight oxide nanoparticles. The performance as a heat storage device was evaluated by measuring temperature change along with introduction water vapor; the increase in temperature by 0.5 degC was confirmed for approximately 1 h.

研究分野：セラミックス材料

キーワード：ナノ粒子 蓄熱材料 水蒸気吸着 潜熱利用

1. 研究開始当初の背景

現在、家庭から年間に排出される二酸化炭素量は 5,000 kg-CO₂/世帯と言われ、その約 1/3 は給湯・冷暖房などの室温近傍の低品位熱の利用に由来している。蓄熱材料は日中の熱を夜間の暖房に、また、夜間の冷気を日中の冷房などに活用できるため、一般家庭の給湯や冷暖房を高効率化する材料として近年注目を浴びている。本研究では、酸化物ナノ粒子へのガス吸着を利用する新たな機構に基づく蓄熱材料を提案する。我々は、これまで CeO₂ ナノ粒子の合成とその表面に吸着する水蒸気によるプロトン伝導の研究を進めてきた[1]。その過程で、酸化物ナノ粒子表面への水蒸気の吸着熱(Q_{iso})は通常的气-液変態の潜熱(ΔH ≈ 44 kJ/mol-H₂O)よりも大きく、その熱量は粒径や凝集形態により制御可能であることから、蓄熱材料に応用する着想を得た。気液、固液変態を利用する潜熱型の蓄熱材料として、日本古来の“水室”から、近年では高分子や低融点金属材料を活用する種々のタイプが報告されている。また、水素吸蔵合金を利用するヒートポンプも一種の蓄熱材料と言えるが、これまでに酸化物ナノ粒子への水蒸気吸着に基づく蓄熱材料は報告されていない。

2. 研究の目的

既存の潜熱型蓄熱材料の熱容量は 0.35 MJ/kg 程度であり、0.4 MJ/kg を達成できれば実用材料としての可能性が見えてくる。本研究では CeO₂ を対象としてナノ粒子合成、比表面積の増大化と凝集状態の最適化、吸着熱測定を行い、この新たなガス吸着型蓄熱材料の可能性を検証することを目的とする。なお、CeO₂ は比重が大きく、熱容量は 0.2 MJ/kg 程度と予測されるが、原理実証が成されれば粒径や凝集形態の最適化、さらには、軽元素の酸化物ナノ粒子(Al₂O₃ や SiO₂)を対象とすることで、100 cm³/g 超の水蒸気吸着量と 0.4 MJ/kg の熱容量は達成可能と考えられる。

3. 研究の方法

(1) CeO₂ ナノ粒子の作製

試料として CeO₂ ナノ粒子の粉末が紫外レーザー法を用いて作製された。まずセリウム硝酸塩 80 mM に調整された硝酸塩メタノール溶液 100 ml が準備された。この溶液に KrF エキシマレーザー(波長 λ = 248 nm)が 10 W、50 Hz で 30 分間直接照射された。CeO₂ ナノ粒子が晶出した溶液は、遠心分離器により、沈殿物と溶液部が分離された。沈殿物から塩を取り除くため溶液部を捨てた後、蒸留水を適量入れ、2 分間の超音波洗浄を施した。これら遠心分離、洗浄の工程を 7 回繰り返し行った。洗浄されたゲル上のナノ粒子を 100°C で乾燥させ、粉末状のナノ粒子を得た。作製されたナノ粒子表面には疎水性官能基が付着していることが考えられるため、これを除

去するために熱処理とオゾン酸化を行った。

(2) 評価方法

①生成相と結晶粒径の評価には粉末 XRD を用いた。結晶粒径はピークの半値幅から算出したが、一般に用いられる Scherrer の式ではひずみや装置由来のピークの広がりを考慮しておらず正確な評価が困難である。本研究では He ら及び Zhang らが提案した粒径、及び、ひずみ由来のピークの広がりを Cauchy-Gaussian 近似で考慮する式を用いた[2, 3]。また、CeO₂ ナノ粒子の表面に吸着した有機物の測定にはラマン分光法を用いた。

②粒子の凝集状態(比表面積と 2 次粒径)、及び、水蒸気吸着特性は高精度全自動ガス吸着装置により測定された。粉末試料には 1 Pa の真空中、100°C の前処理が行われた。N₂ 吸着法により得られた吸着等温線から BET 法より比表面積と粒径が算出された。水蒸気吸着量は、試料容器内に水蒸気を導入し、圧力変化量から気体の状態方程式を利用することにより算出された。さらに Clausius-Clapeyron の式により水蒸気の吸着熱が算出された。

③蓄熱特性の評価は熱伝導性が良好な銅支持体上にペレット状に成形された CeO₂ ナノ粒子を固定することで行った。CeO₂ ナノ粒子を付着させた銅箔に熱電対を設置し 100°C に昇温された管状炉の中で CeO₂ ナノ粒子表面に吸着している水蒸気を脱離させた。その後、乾燥合成空気を流量 35 cm³/min で流通、2 時間保持後室温に降温した。室温にて平衡後、水蒸気分圧 p_{H₂O} = 1.23 kPa のガスを試料中へ導入し温度変化を測定した。CeO₂ ナノ粒子の温度変化のみを取り出すために、参照試料として銅箔のみの試料の温度変化を同時に測定した。

4. 研究成果

(1) CeO₂ ナノ粒子の作製と粒径評価

紫外レーザー照射により作製された CeO₂ ナノ粒子ではナノ粒子特有のブロードな回折パターンが得られ、粒径は 3.55 nm と算出された。これより、シングルナノサイズの CeO₂ ナノ粒子粉末が作製されたことが確認された。さらに作製された CeO₂ ナノ粒子粉末の比表面積は窒素吸着による BET 法により 92.8 m²/g と求められた。この比表面積から球体近似により算出された粒径は 8.97 nm となった。粉末 XRD では一次粒径が算出され、BET 法では二次粒径を算出することができるため、今回作製された CeO₂ ナノ粒子は一次粒径より二次粒径の方が大きい凝集体を形成していることが判明した。

(2) CeO₂ ナノ粒子の水蒸気吸着特性

図 1 に 25°C における CeO₂ ナノ粒子の水蒸気吸着等温線を示す。等温線には p/p₀ = 0.4 以上でヒステリシスが確認された。一般にヒステ

リシスは吸着質中の細孔によって毛管凝縮が起きるためと理解されている。よって、今回作製された CeO_2 ナノ粒子にも細孔が存在していると考えられる。

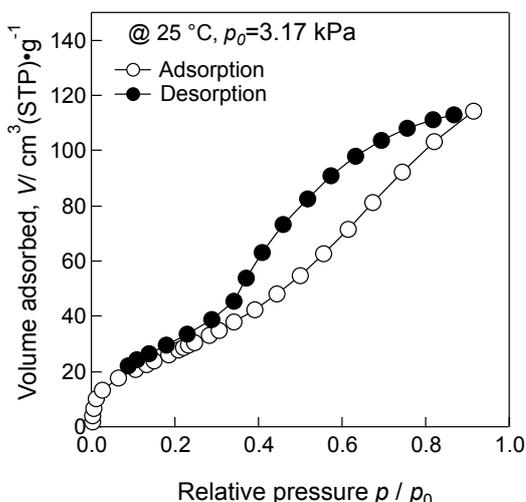


図1: CeO_2 ナノ粒子の 25°Cにおける水蒸気吸着等温線

さらに Clausius-Clapeyron の式により水蒸気吸着熱が算出された。図2に 25°Cと 35°Cの CeO_2 ナノ粒子への水蒸気吸着等温線から算出された、等量微分吸着熱 (Q_{iso}) を示す。吸着段階初期では 100 kJ/mol 以上の吸着熱を示し、水は CeO_2 ナノ粒子の表面に強い化学吸着をしていることが推測される。

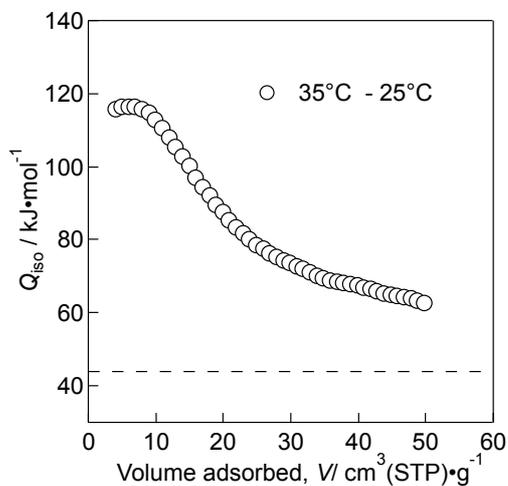


図2: CeO_2 ナノ粒子の等量微分吸着熱

一方、吸着量が増すと徐々に吸着熱は減少し、通常の水の凝縮熱 (44 kJ/mol) に近づく。これより水分子が層をなして吸着することが示唆された。この等量微分吸着熱より CeO_2 ナノ粒子を蓄熱材料として用いる場合の蓄熱量を算出した。水蒸気分圧は $p/p_0 = 0.4$ と仮定し、25°Cのとき吸着量は等温線よりおよそ $50 \text{ cm}^3/\text{g}$ となる。このとき蓄えられる熱量は等量微分吸着熱を $50 \text{ cm}^3/\text{g}$ まで積分した値となり、165 J/g (0.17 MJ/kg) と算出された。既存材料の蓄熱量は約 350 J/g (0.35

MJ/kg) であり、今回作製された CeO_2 ナノ粒子の蓄熱量は予想通り半分程度となった。しかし MgO や Al_2O_3 のような軽い酸化物ナノ粒子が CeO_2 ナノ粒子と同程度の吸着熱、吸着量を示すとき、その蓄熱容量はおよそ 300 J/g と見積もられる。これより、酸化物ナノ粒子は蓄熱材料として応用の可能性を持つことが示唆された。

(3) 熱処理とオゾン酸化が CeO_2 ナノ粒子の水蒸気吸着特性に及ぼす影響
紫外レーザー照射により作製された CeO_2 ナノ粒子では表面に疎水性の残留有機物が存在し、それが水蒸気吸着を阻害する可能性がある。そこでその除去のために熱処理 (400°C) とオゾン酸化が行われ、これら処理が CeO_2 ナノ粒子の水蒸気吸着特性に及ぼす影響を評価した。図3に作製直後の CeO_2 ナノ粒子と熱処理、オゾン酸化後のラマンスペクトルを示す。蛍石型構造をもつ金属酸化物では F_{2g} ラマン活性モードのみを観測することができ、 CeO_2 の場合それは 460 cm^{-1} に現れる。また、 $520 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 付近に酸素空孔に起因するピークが観測されることも報告されている [4]。今回作製された CeO_2 ナノ粒子のラマンスペクトルでは、 460 cm^{-1} に強いピークが観測され、蛍石型構造をとることが確認された。また、 600 cm^{-1} 付近にも僅かにピークが認められ、酸素空孔が形成されていることも確認された。さらに作製直後では 1360 cm^{-1} 付近と 2840 cm^{-1} 付近にピークが確認され、それらは熱処理、オゾン酸化後には消失していた。よって、これらのピークは表面の残留有機物に起因すると推測され、熱処理、オゾン酸化を用いて残留有機物は除去されることが確認された。

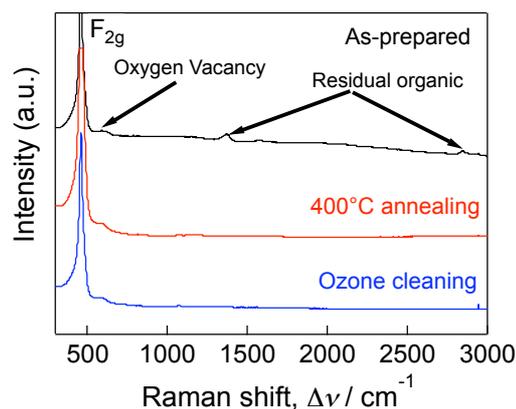


図3: CeO_2 ナノ粒子のラマンスペクトル

続いて、熱処理、オゾン酸化された CeO_2 ナノ粒子の水蒸気吸着特性を図4に示す。相対圧 $p/p_0 = 0.06$ のとき作製直後の CeO_2 ナノ粒子の吸着量は $17 \text{ cm}^3/\text{g}$ 程度であったのに対して、熱処理後では $18 \text{ cm}^3/\text{g}$ と吸着量に大きな変化は認められなかった。一方、オゾン酸化後の吸着量は $34 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、オゾン酸化

により低相対圧の第一層吸着量の増加が見られた。これは第一層吸着では疎水性の残留有機物の影響が大きく、オゾン酸化によりそれが除去されたためと考えられる。しかし、高相対圧下の吸着量はオゾン酸化後も増加は見られなかった。熱処理とオゾン酸化を施した CeO₂ ナノ粒子の水蒸気吸着等温線を比較すると、吸着量は異なるが形状はよく似ている。これより、どちらの処理でも清浄な表面が得られ同様の吸着挙動を示すものの、熱処理 CeO₂ ナノ粒子では同時に比表面積が減少するため、全水蒸気吸着量が減少すると説明される。よって、オゾン酸化は酸化物ナノ粒子への水蒸気吸着を蓄熱材料に応用する際に特性改善の効果的な手段であると言える。

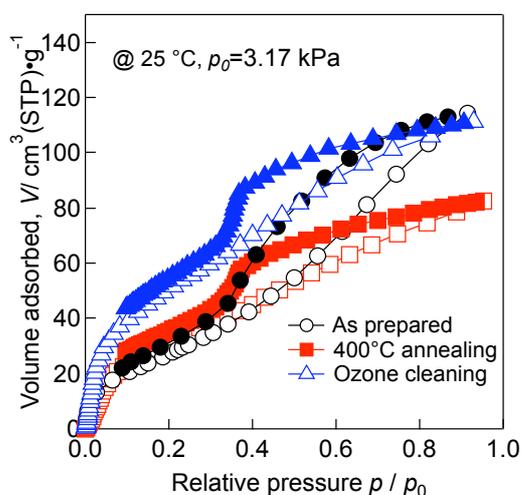


図 4: 熱処理及びオゾン酸化された CeO₂ ナノ粒子の 25°C における水蒸気吸着等温線

(4) CeO₂ ナノ粒子の蓄熱デバイスへの応用
CeO₂ ナノ粒子の蓄熱デバイスとしての特性評価は、水蒸気導入後の温度変化を測定することで行われた。使用した試料はオゾン酸化後の CeO₂ ナノ粒子である。図 5 に水蒸気 (p_{H₂O} = 1.23 kPa) 導入後の温度変化を示す。

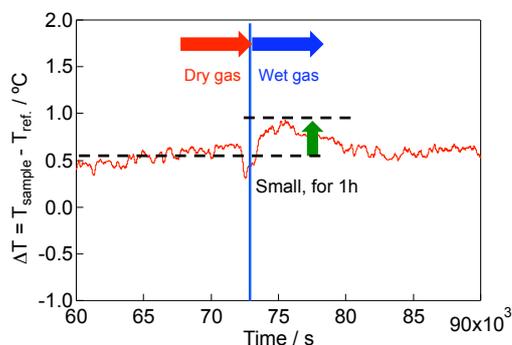


図 5: CeO₂ ナノ粒子の蓄熱特性

温度変化は CeO₂ ナノ粒子以外の影響を除くため参照試料との温度差とし、30 秒間の移動平均によるスムージングを行った。水蒸気導入後の温度変化は、最大で約 0.5°C と小さかったが、約 1 時間続くことを確認し、酸

化物ナノ粒子表面への水蒸気吸着による蓄熱効果を実証した。より大きな温度変化を得るためには、CeO₂ ナノ粒子と銅箔の密着性を良好にし、銅箔への熱伝導を改善する必要がある。

<引用文献>

- ① H. Takamura and N. Takahashi, Electrical conductivity of dense nanocrystalline ceria under humidified atmosphere, *Solid State Ionics*, **181**, 2010, 100-103.
- ② J. He, J. Ye, E. J. Lavernia, D. Matejczyk, C. Bampton, and J. M. Schoenung, Quantitative analysis of grain size in bimodal powders by X-ray diffraction and transmission electron, *J. Mater. Sci.*, **39**, 2004, 6957-6964.
- ③ Z. Zhang, F. Zhou, and E. J. Lavernia, On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via X-ray diffraction, *Metal. Mater. Trans. A*, **34**, 2003, 1349-1355.
- ④ J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, and W. H. Weber, Raman and X-ray studies of Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb, *J. Appl. Phys.*, **76**, 1994, 2435-2441.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① A. Takano, I. Oikawa, A. Kamegawa, and H. Takamura, Enhancement of the lithium-ion conductivity of LiBH₄ by hydration, *Solid State Ionics*, **285**, 2016, 47-50. (査読有り)
DOI:10.1016/j.ssi.2015.06.00

[学会発表] (計 2 件)

- ① 高野 彬、及川 格、高村 仁、LiBH₄・H₂O の局所構造とリチウムイオン伝導特性、第 41 回固体イオニクス討論会、2015 年 11 月 25 日～2015 年 11 月 27 日、北海道大学、札幌
- ② 高野 彬、及川 格、亀川 厚則、高村 仁、水和された LiBH₄ のリチウムイオン伝導特性、第 53 回セラミックス基礎科学討論会、2015 年 1 月 8 日～2015 年 1 月 9 日、京都テルサ、京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高村 仁 (TAKAMURA, Hitoshi)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 30250715