

「エネルギー高効率利用のための相界面科学」
平成 23 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告

高田保之

九州大学大学院工学研究院・教授

固気液相界面メタフルイデイクス

§1. 研究実施体制

(1)「高田」グループ

① 研究代表者:高田 保之 (九州大学大学院工学研究院、教授)

② 研究項目

- ・濡れ性の制御技術の開発
- ・複雑構造体を用いた伝熱面の評価
- ・3相界面のマルチスケールシミュレーション

(2)「小山」グループ

① 主たる共同研究者:小山 繁 (九州大学大学院総合理工学研究院、教授)

② 研究項目

- ・高性能炭素系吸着材の開発と吸着式ヒートポンプ・冷凍サイクルへの展開

(3)「大宮司」グループ

① 主たる共同研究者:大宮司 啓文 (東京大学大学院新領域創成科学研究科、准教授)

② 研究項目

- ・ナノ細孔を有する多孔質材料の機能化
- ・ナノ細孔における物質の吸着・移動現象の解析と制御
- ・高機能湿度制御材料・システムへの応用

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

(A) 濡れ性の微細制御および複雑構造伝熱面内相変化現象(高田グループ)

沸騰熱伝達に関して、撥水面が有する過熱度の低減効果と親水面が有する限界熱流束の向上効果を共存させることを目指して、銅の上に斑点状に PTFE をコーティングした伝熱面を数種類製作してサブクール沸騰実験を行った。その結果、発泡開始過熱度が負の値を取る場合があることと、サブクール度が大きくなるにつれて発泡開始過熱度が小さくなることを新たに見出した^{A-1)}。また、発泡点近傍では大きさの揃った気泡が伝熱面に付着したままほとんど離脱せず上下に振動していることもわかった。これらの結果は固液界面近傍での気相が発泡現象へ与える影響の大きさを示唆しており、それを実験的に解明する準備を進めた。例えば、カーボン系ナノ材料を用いた濡れ性の制御や微細な熱計測に関する技術を開発した^{A-4,A-5,A-6,A-8)}。さらに、ホスホン酸誘導体(FOPA)自己組織化単分子膜とピークフォースタッピング法を用いた液中 AFM によって界面に存在するナノバブルを計測する技術を確認した。微小液滴の相変化と表面性状との関係についても実験的研究^{A-2,A-7)}を進めた。一方、マクロスケールでの沸騰熱伝達の性能向上のために、これまでの毛管限界モデルを参考にハニカム多孔質体の形状を改良し、さらに限界熱流束を向上させるための要件について検討を行った。その結果、伝熱面に液体を供給する多孔質体は、細孔径および板厚が小さいものを用い、そのハニカム上部に合体泡滞留時にも多孔質体内部で液枯れが起きないように、透過率のできるだけ大きな多孔質体を重ねて二層構造にすることで限界熱流束をさらに向上させることができることが明らかとなった。

また、動的濡れ現象の分子動力学シミュレーション^{A-3)}を発展させて沸騰初期の固液界面での気泡核生成のシミュレーションを行った。気泡核生成はナノスケールの現象であり、固体表面のナノスケール構造や物性の影響を受ける。従って、固体表面の濡れ性やナノ粗さおよび固液界面近傍の熱・圧力ゆらぎが、気泡核生成やその動力学に与える影響を検証することは、沸騰制御実験での界面設計に有用である。具体的には、壁面を水が覆っている系を用いて、減圧と加熱の2種類の方法によって発泡を実現し、濡れ性をパターンニングした際の発泡位置について調べた。

(B) 高性能炭素系吸着材の開発と吸着式ヒートポンプ・冷凍サイクルへの展開(小山グループ)

市販活性炭の中で最も大きな比表面積を有する活性炭 Maxsorb III を出発原材料として、比表面積がほぼ同じで表面官能基量が異なるモデル細孔性炭素試料 2 種の調製に成功した。Maxsorb III を含めたこれら 3 種のモデル試料について、303 K にてエタノール平衡吸脱着等温線ならびに吸脱着平衡時間測定を行ったところ、表面官能基量を低減させた試料においては元の Maxsorb III とほぼ同じ平衡吸着量および吸着平衡時間を示したが、逆に表面官能基量を大きく増加させた試料においては平衡吸着量が大きく減少した一方で見かけの吸着平衡時間が短くなった。また、元の Maxsorb III および表面官能基量を低減させた試料に対して同位体ラベルした 2 種類($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ および $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$)を飽和吸着させた後に ^2H -固体 NMR 測定を行

い、吸着したエタノールの状態を評価した。その結果、比較的官能基量が多い Maxsorb III に吸着した $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ は広いピーク半値幅を与えること、そして何れの試料においても $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ は鮮明なスピニングサイドバンドピークを示すことが明らかになった。このことはエタノール分子の OH 基が活性炭表面上の官能基に配向した吸着状態であることを示唆している。更に、細孔内拡散時間の短縮のため、細孔の深さを制御した電界紡糸活性炭素ナノ繊維の調製を試み、これまでの所、最大 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する電解防止活性炭素ナノ繊維の調製に成功した。

より詳細に吸着ヒートポンプへの適応性を評価するため、Maxsorb III および同材料をベースとして酸素官能基量を調整した活性炭について、吸着式冷凍サイクルの動作温度範囲を基準とした吸着等温線の測定を行った。図 1 に吸着等温線の測定結果を示す。Maxsorb III に対するエタノール吸着等温線を Dubinin-Astakhov 式(D-A 式)として整理し、D-A 式を用いて吸着冷凍サイクルの静的解析を行った。その結果、冷凍機としては既存の吸着冷凍機と同等の性能となることが予測された。また、機械圧縮式冷凍サイクルと組み合わせることで、圧縮機の動力削減による省エネルギー効果があることを示した。

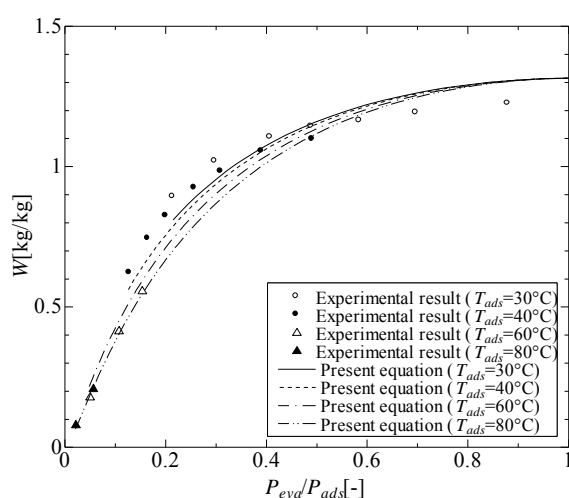


図 1 エタノール-活性炭の吸着等温線

一方、エタノール以外の吸着量を把握し、吸着式ヒートポンプへの応用可能性を評価するために、二酸化炭素やフロン系冷媒についても吸着量測定を行い B-2,B-5,B-6), 応用技術の性能評価を行った B-3,B-4)。特に、吸着速度測定に基づく動的なシミュレーションを行い B-1,B-7), H25 年度以降に実施予定である活性炭・エタノール吸着速度測定と応用技術の性能解析を連携するためのシミュレーション手法を確立した。

(C) ナノ細孔における吸着・移動現象の制御と高機能相界面の創成(大宮司グループ)

ナノ細孔に閉じ込められた物質の相状態や吸着・移動特性の基礎メカニズムを検討・解明し、得られた知見を応用技術へ展開することを目的とし、(1) ナノ細孔を有する多孔質材料の機能化、および(2) ナノ細孔における物質の吸着・移動現象の解析と制御に取り組み、(3) 高機能湿度制御材料・システムの創成を目指している。本年度は(1)については、ブロックコポリマーのマイクロ相分離を利用して、 10nm から 20nm の細孔構造あるいは粒子径を持つシリカ構造体を合成する手法を開発した。反応溶媒など前駆体からの合成条件によって、シリカ形態が大きく構造が変化することが分かり、シリンダ状・球状・ラメラ状の細孔構造を作り分けることが可能となった。また、多孔質材料の表面物性評価を行う手法として、極低相対圧からのガスおよび蒸気吸着等温線の測定法

の検討を開始した。(2)については、メソポーラスシリカへの水蒸気吸着脱着について、氷点下の吸着等温線を求め、メソ細孔内部の水の移動特性を評価した^{C-1)}。また、メソ細孔表面と内部の吸着・移動現象を同時に解析する分子シミュレーションソフトを作成し、分子論的性質と熱力学的性質を評価した^{C-2)}。来年度以降、ナノ細孔に閉じ込められた物質の相状態や吸着・移動特性の基礎メカニズムをより詳細に解明するために、メソ細孔表面と吸着質の構造を同時に計測する技術の開発、メソ細孔内部の移動特性を評価するチップの製作、および水蒸気吸着脱着の動的性質の評価手法の検討を行った。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

A-1. M. Tashiro, B.J. Suroto, T. Kakitani, S. Hidaka, M. Kohno and Y. Takata, “Subcooled Boiling from a Surface with Spotted Patterns of Hydrophilic and Hydrophobic Coatings”, Proceedings of the ECI-8th International Conference on Boiling and Condensation, Lausanne, p_1520, June 3-7, 2012.

A-2. Y. Fukatani, S. Fukuda, S. Hidaka, M. Kohno and Y. Takata, “Heat Transfer of Small Droplet Impinging onto a Hot Surface (Effects of Droplet Diameter, Impinging Velocity, Surface Roughness)”, Proceedings of the ECI-8th International Conference on Boiling and Condensation, Lausanne, p_1521, June 3-7, 2012.

A-3. J. J. Cannon, T. J. H. Vlught, D. Dubbeldam, S. Maruyama, and J. Shiomi, “Simulation Study on the Adsorption Properties of Linear Alkanes on Properties of Linear Alkanes on Closed Nanotube Bundles”, Journal of Physical Chemistry B, vol. 116, pp. 9812–9819, 2012 (DOI: 10.1021/jp3039225)

A-4. T. Nishiyama, T. Nakayama, K. Takahashi, Y. Takata, “The effect of nanocarbon materials on surface wettability”, Proceedings of the 3rd International Forum on Heat Transfer, IFHT2012-173, Nagasaki, Nov. 13-15, 2012.

A-5. Y. Yamada, J. Hirotsu, T. Ikuta, T. Nishiyama, K. Takahashi, “Quantitative Evaluation of Carbon Nanotube Fin for Chip Cooling”, Proceedings of the 23th International Symposium on Transport Phenomena, Paper No 142, Auckland, New

Zealand, Nov. 19-22, 2012

A-6. J. Amano, J. Hirotsu, T. Ikuta, T. Nishiyama, K. Takahashi, “Carbon Nanotube Temperature Profiler using Platinum Hot Film”, Proceedings of the 23th International Symposium on Transport Phenomena, Paper No 182, Auckland, New Zealand, Nov. 19-22, 2012

A-7. E.-S. R. Negeed, S. Hidaka, M. Kohno, Y. Takata, “High speed camera investigation of the impingement of single water droplets on oxidized high temperature surfaces”, International Journal of Thermal Sciences, Vol.63, pp.1-14, 2013 (DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2012.07.014)

A-8. H. Hayashi, T. Ikuta, T. Nishiyama and K. Takahashi, “Enhanced anisotropic heat conduction in multi-walled carbon nanotubes”, Journal of Applied Physics, Vol. 113, 014301, 2013 (DOI: 10.1063/1.4772612)

B-1. T. Miyazaki, K. Uddin, S. Koyama, “Dynamic simulation on a mechanical/thermal compression hybrid air-conditioning cycle”, The 6th Asian Conference on Refrigeration and Air Conditioning, pp.3161:1-9, Xi’an, China, August 26-28.

B-2. B.B. Saha, “Next generation thermally powered adsorption cooling cum refrigeration cycles”, 2nd KIER-Kyushu U. Joint Symposium on Green System and Materials, Plenary Lecture, pp. 15-16, Jeju, Korea, September 9-11, 2012.

B-3. B.B. Saha, T. Miyazaki and S. Koyama, “Study on adsorption cooling cycles based on activated carbon and low GWP refrigerant pairs”, 10th China-Japan-Korea Symposium on Carbon Materials to Save the Earth – Materials and Devices for New Energies and Environmental Protection (CSE2012), Plenary Lecture, pp. 2-6, Guangzhou, China, November 23-26, 2012.

B-4. S. Jribi, M.S. Abid, B.B. Saha and S. Koyama, “Performance investigation of an activated carbon-CO₂ based adsorption cooling cycle”, The 4th International Renewable Energy Congress, IREC2012-MS-C-326/0, pp. 1440-1446, Sousse, Tunisia, December 20-22, 2012.

B-5. K. Srinivasan, P. Dutta, B.B. Saha, K.C. Ng and M. Prasad, “Realistic minimum

desorption temperatures and compressor sizing for activated carbon + HFC 134a adsorption coolers”, Applied Thermal Engineering, Vol. 51, pp. 551-559, 2013 (DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2012.09.028)

B-6. B. Choudhury, B.B. Saha, P.K. Chatterjee and J.P. Sarkar, “An overview of developments in adsorption refrigeration systems towards a sustainable way of cooling”, Applied Energy, Vol. 104, pp. 554-567, 2013 (DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.11.042)

B-7. A.F.M.M. Rahman, T. Miyazaki, Y. Ueda, B.B. Saha and A. Akisawa, “Design and performance of an four-bed, three-stage adsorption cycle”, Energies, Vol. 6, pp. 1365-1384, 2013 (DOI: 10.3390/en6031365)

C-1. K. Yamashita, A. Endo and H. Daiguji, “Water adsorption-desorption behavior of two-dimensional hexagonal mesoporous silica around freezing point,” Journal of Physical Chemistry C, vol. 117, No. 5, 2096–2105 2013 (DOI: 10.1021/jp309031t)

C-2. K. Yamashita and H. Daiguji, “Molecular simulations of water adsorbed on mesoporous silica thin films,” Journal of Physical Chemistry C, vol. 117, No. 5, 2084–2095, 2013 (DOI: 10.1021/jp312804c)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 2 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)