(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6059154号
(P6059154)

(45)発行日　平成29年1月11日(2017.1.11)　(24)登録日　平成28年12月16日(2016.12.16)

(51)Int.Cl.		F I		
F25B 17/08	(2006.01)	F25B	17/08	D
F25B 27/00	(2006.01)	F25B	27/00	L
B01J 20/28	(2006.01)	B01J	20/28	A
C09K 5/14	(2006.01)	C09K	5/14	Z
B01J 20/04	(2006.01)	B01J	20/04	A

請求項の数 8　(全 18 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2013-556582 (P2013-556582)
(86)(22)出願日　平成24年3月1日(2012.3.1)
(65)公表番号　特表2014-514135 (P2014-514135A)
(43)公表日　平成26年6月19日(2014.6.19)
(86)国際出願番号　PCT/SE2012/050236
(87)国際公開番号　WO2012/118437
(87)国際公開日　平成24年9月7日(2012.9.7)
審査請求日　平成27年1月22日(2015.1.22)
(31)優先権主張番号　1150190-5
(32)優先日　平成23年3月2日(2011.3.2)
(33)優先権主張国　スウェーデン(SE)
(31)優先権主張番号　61/448,309
(32)優先日　平成23年3月2日(2011.3.2)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　508353400
クライメイトウエル　エービー（パブル）
スウェーデン国　エス　－　１２６　５３　ヘーゲルステン、　インストルメントベーゲン　２０
(74)代理人　110000855
特許業務法人浅村特許事務所
(72)発明者　ボリン、ゲラン
スウェーデン国、テビー、オースヴェーゲン　２
(72)発明者　グレボフ、ドミトリイ
スウェーデン国、キスタ、ロフォテンガータン　２４

審査官　松本　瞳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ナノ粒子でコーティングされた塩

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
内部と外部コーティングとを含む少なくとも一つの粒子であって、該内部は吸湿性である塩、及びＣａＯからなる群から選ばれた少なくとも一種を含み、該外部コーティングは、疎水性的に修飾したSiO_2粒子及び炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも一種の材料を含む疎水性ナノ粒子を含み、該粒子が１～１０００μｍの平均粒径を有し、更に水を含む上記粒子を含む、吸収式化学ヒートポンプ。
【請求項２】
前記塩が、リチウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、コバルト、ニッケル、鉄、亜鉛、マンガン、カリウム、及びアルミニウムの塩化物、塩素酸塩、過塩素酸塩、臭化物、ヨウ化物、炭酸塩、及び硝酸塩、並びにリチウム、ナトリウム、及びカリウムの硫化物及び水酸化物からなる群から選ばれる、請求項１記載の吸収式化学ヒートポンプ。
【請求項３】
前記塩が、Na_2S、ＬｉＢｒ、ＬｉＣｌ、$CaCl_2$、及び$CaBr_2$からなる群から選ばれる、請求項１又は２に記載の吸収式化学ヒートポンプ。
【請求項４】
疎水性ナノ粒子がSiO_2を含み、共有結合された疎水性化合物により修飾されている、請求項１～３のいずれか一項記載の吸収式化学ヒートポンプ。
【請求項５】

前記粒子が水に加えて更に少なくとも一種の液体を含む、請求項１～４のいずれか一項記載の吸収式化学ヒートポンプ。
【請求項６】
前記疎水性ナノ粒子がグラファイト及びグラフェンからなる群から選ばれる少なくとも一種の炭素材料を含む、請求項１～５のいずれか一項記載の吸収式化学ヒートポンプ。
【請求項７】
内部と外部コーティングとを含む粒子であって、該内部は吸湿性である塩、及びＣａＯからなる群から選ばれた少なくとも一種を含み、該外部コーティングは、疎水性的に修飾したＳｉＯ$_2$粒子及び炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも一種の材料を含む疎水性ナノ粒子を含み、粒子が１～１０００μｍの平均粒径を有し、更に水を含む上記粒子の、吸収式化学ヒートポンプで行われる吸収プロセスにおける使用。
【請求項８】
内部と外部コーティングとを含む少なくとも一つの粒子であって、内部が吸湿性である塩、及びＣａＯからなる群から選ばれた少なくとも一種を含み、該外部コーティングが、疎水性的に修飾したＳｉＯ$_2$粒子及び炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも一種の材料を含む疎水性ナノ粒子を含み、該粒子が更に水を含む上記少なくとも一つの粒子を含む吸収式化学ヒートポンプのための材料の製造方法であって、ａ）吸湿性である塩及びＣａＯから選ばれた少なくとも一種を、該疎水性ナノ粒子及び水と混合する工程、及びｂ）ナノ粒子でコーティングされた塩及びＣａＯから選ばれた少なくとも一種を含む粒子を得るのに十分なエネルギーで混合する工程を含む上記方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は内部と外部コーティングを含む粒子に関し、本発明はまた粒子を含む装置に関する。内部は、塩及びＣａＯから選ばれた少なくとも一種を含み、外部コーティングは疎水性ナノ粒子を含む。装置は吸収プロセスを実施するのに適している。そのような装置の例としては吸収式化学ヒートポンプが挙げられるが、これには限定されない。
【背景技術】
【０００２】
シリカを含む他の物質に関連した塩は知られている。米国特許第５，７５３，３４５号明細書は、湿気と悪臭ガス交換のための吸収剤を開示している。シリカゾルはシートの上にコーティングして吸収体を得る。シリカ粒子は１２０Å未満の直径と、表面に複数の安定なシラノール基を有し、これが強い結合能を与えている。シリカゾルは任意に、例えばリチウム塩、マグネシウム塩及びカルシウム塩のような湿気吸収剤を含む。シリカゾルコーティングはシート又はラミネート上に適用され、乾燥してゲル化され、次いで当該シート又はラミネート上に堅く固定される。
【０００３】
結合剤と一緒になった塩の錠剤も知られている。米国特許出願公報第２００６／００９７２２３号明細書は固形化した保湿剤組成物で相対湿度を制御するための装置を開示している。固形化した保湿剤組成物は保湿性の塩、水、及び担体からなる。固形化した保湿剤は結合剤の助けを借りて錠剤に成形することもできるし、或いは熱成形したフェルト材料、サシェット、又は透水性キャニスターの中に含ませてもよい。塩の例としてはＣａＣｌ$_2$、Ｋ$_2$ＣＯ$_3$、ＬｉＣｌ$_2$、ＮａＣｌ、及びＫ$_2$ＳＯ$_4$が挙げられる。担体の例としてはシリカゲルが挙げられる。
【０００４】
化学ヒートポンプの操作の原理は周知であり、例えば米国特許第５，４４０，８８９号明細書、米国特許第５，０５６，５９１号明細書、米国特許第４，９９３，２３９号明細書、米国特許第４，７５４，８０５号明細書と同様、米国特許第６，６３４，１８３号明細書を参照のこと。多くの化学ヒートポンプは活性物質としての少なくとも一種の塩と、少なくとも一種の液体を含む。米国特許第６，６３４，１８３号明細書には、網（ネット

）内部に主として配置された固相の活性物質であって、溶液相が網を通過することができるものが記載されている。さらに、液体状態又は溶液相で、分離された活性物質を熱交換器と接触して通過させ、活性物質を固相にするためのポンプのような分配手段が提供されている。

【０００５】

吸収プロセスで塩溶液の使用に関する欠点は腐食が容易に生じるということである。腐食は典型的には非凝縮性の気体、主に水素ガス（H_2）の形成をもたらすか、吸収プロセスに従って作動する機械の構築材料の断裂さえもたらす。腐食ガスの効果は減少するか、吸収プロセスを停止する。腐食に関連した問題は水素ガスをシステムから追い出さなくてはならないということである。

【０００６】

公知の吸収プロセスでは、腐食の問題は、例えば様々な腐食防止剤の添加や、ｐＨの調整、又は不活性でそれ故に高価な金属の群からの耐腐食性材料の選択によっても部分的にしか腐食を防止できないために解決が難しいものである。

【０００７】

米国特許第２００２／００４３６４９号明細書は、ヒートポンプのアンモニア／水作動流体にレアアース金属塩を添加することによりヒートポンプにおける腐食を抑制するための試みを記載している。好ましい態様では、レアアース金属塩としてはセリウムが挙げられ、スチール表面が腐食防止効果を上げるためにろう引きされる

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

ハイブリッド原理に従って作動し母材（マトリクス、ｍａｔｒｉｘ）が関与する化学ヒートポンプは今日ではうまく使用されているけれども（例えばＰＣＴ出願ＷＯ２００７／１３９４７６及びＷＯ／２００９／１０２２７１参照）、長期間安定性は依然として改良の余地がある。時々、母材内部での塩の液体移動が長い時間に亘って起こるかもしれない。この塩の移動により母材中で塩濃度の不均一化を引き起こし、その結果、機械の性能が低下する。さらに、このような機械では塩が気体の流れとともに液滴で移動することもあり、それにより凝縮器／蒸発器をゆっくりと汚染していくのである。この効果はヒートポンプの性能に悪い影響を与える。従って、長時間安定性に関して改良の余地がある。

【０００９】

母材が関与するハイブリッド原理に従った化学ヒートポンプ作動のさらなるもう一つの問題は、母材材料そのものが腐食感受性材料であり得るということである。母材の腐食は、腐食ガスの放出のような一般的な腐食関連問題をもたらすかもしれないが、これはまた母材の崩壊という望ましくない副作用ももたらす。

【００１０】

母材が関与するハイブリッド原理に従って作動する化学ヒートポンプでは、チャージとディスチャージ（放出）の間の気体の移送が塩水溶液により減少し、母材内の気体チャネルを塞いでしまう。この問題を低減するか除去することが望ましい。

【００１１】

母材が関与するハイブリッド原理に従って作動する化学ヒートポンプでは、母材内の気体チャネルの体積は母材に吸収される液体の量に依存して変動し、この変動が望ましくない効果をもたらすことがあり得る。この問題を低減するか除去することが望ましい。

【００１２】

母材が関与するハイブリッド原理に従って作動する、又は流下薄膜の原理に従って作動する化学ヒートポンプでは、気相と塩の間で大きな表面接触を保つことが性能を良くするために常に有利である。これはチャージでもディスチャージでも有効である。従って、ハイブリッド原理に従って作動する化学ヒートポンプにおける気相と塩の間の接触面積を増大することが望まれる。ハイブリッド原理に従って作動する本発明の化学ヒートポンプには表面積に関して改良の余地がある。

【００１３】
「ドライウォーター」とは水と疎水性ナノ粒子を含む公知の材料である。この材料は、水と疎水性ナノ粒子、例えばシリカジメチルシリレートのようなシリカ誘導体、及び空気を高速で混合することにより調製される自由流動粉体（ｆｒｅｅ　ｆｌｏｗｉｎｇ　ｐｏｗｄｅｒ）である。高速での混合により空気中水（ｗａｔｅｒ－ｉｎ－ａｉｒ）エマルジョンとなり、ナノ粒子が小さな水滴を包み込んで配列した粒子を造り、環境と水の間のバリアとして作用する。水滴は分離され、凝集するのを防ぐ。形成されたエマルジョンは乾燥しており、自由流動粉体として注ぐことができる。ドライウォーターの概念とその作り方は１９６０年代から知られていたが（例えば米国特許第３３９３１５５号明細書、米国特許第４００８１７０号明細書を参照のこと。）、近年ドライウォーターが再び関心をもたれてきている。ドライウォーターの応用領域は例えば化粧品の成分、気体の貯蔵、又は触媒反応の促進であると言われてきた。ドライウォーターからなる構造に伴う一つの問題は、加熱して水が蒸発すると崩壊しやすいことである。従って、十分に可逆的な方法を得ることは難しい。
【００１４】
従来技術ではさらに、移送するのに簡単で単純且つ経済的なエネルギーキャリアの必要性があった。
【００１５】
概要
従来技術の問題の少なくとも幾つかを回避し、改良された粒子、改良された装置、及び粒子の製造方法を提供することが、本発明の目的である。
【課題を解決するための手段】
【００１６】
第一の態様では、内部と外部コーティングを含む粒子であって、該内部は塩及びＣａＯから選ばれた少なくとも一種を含み、該外部コーティングは疎水性ナノ粒子を含み、粒子が１～１０００μｍの平均粒径を有する上記粒子である。
【００１７】
第二の態様では、吸収プロセスを実施するのに適した装置が提供され、該装置は粒子を含み、この粒子は内部と外部コーティングを含み、該内部は塩及びＣａＯから選ばれる少なくとも一種を含み、該外部コーティングは疎水性ナノ粒子を含み、ここで該粒子は１～１０００μｍの平均径を有する。
【００１８】
さらに、吸収プロセスでナノ粒子でコーティングされた塩及び／又はＣａＯの使用が提供される。
【００１９】
さらに、ナノ粒子でコーティングされた塩を含む粒子を製造する方法が提供される。
【発明の効果】
【００２０】
本発明の利点としては、腐食性の塩がナノ粒子で囲まれるため腐食が低減され、除去すらされるということが挙げられる。塩及び／又はＣａＯがナノ粒子で囲まれるため吸収式機械の長期安定性が増大し、コーティングされた塩及び／又はＣａＯの粒子を形成する。ＮＣＳ粒子とは、疎水性ナノ粒子でコーティングされた塩及び／又はＣａＯを含む粒子を言う。ＮＣＳ粒子の形成が気相及び液相の両方で塩移動を停止させるか実質的に停止させる。揮発性液体と一緒に操作する間に、塩はその粒子の中に囲まれるのでＮＣＳ粒子間の気体の流れを妨げることがない。
【００２１】
ＮＣＳ粒子の径が小さいため表面積は増大する。一つの態様では、ＮＣＳ粒子を用いることにより、従来技術の匹敵する機械よりも１００倍も大きい表面接触が達成される。従来技術の匹敵する機械とは、流下薄膜式機械やスプレー式機械のような周知の機械を言う。

【００２２】
本発明のＮＣＳ粒子を含む吸収式機械のもう一つの利点は、本発明のＮＣＳ粒子があれば、時間とともに腐食し、永年的なサービス、例えばｐＨ緩衝液及び腐食防止剤を入れ替えたり、金属の腐食の結果である水素ガスの真空ポンプ引き／除去を必要とする高価な循環ポンプや高価な熱交換器を備えたりしなくて済むということである。
【００２３】
ＮＣＳ粒子のさらに他の利点は、或る局面では、粒子は固体として振る舞い、そのため重力及び／又は温度傾斜により引き起こされる液体の移動が止まり、それ故、母材内での不均一な塩濃度の問題を克服することができる。湿気の高い空気に曝されてもＮＣＳ粒子は移動したり融合したりして塊を形成することはなく、ＮＣＳ粒子の安定な性質のため自由流動粉体として留まる。さらに塩はＮＣＳ粒子中に囲まれているので、母材材料の腐食の可能性の問題も、塩が実質的に母材材料と接触しないために解決されるのである。
【００２４】
ナノ粒子でコーティングされた塩は母材とハイブリッド原理に従って作動する機械の新しい可能性を提示し（例えば、ＷＯ２００７／１３９４７６及びＷＯ／２００９／１０２２７１参照）、材料自身が母材として作用し得るため、ＮＣＳ粒子はそのため高価な母材材料と置き換わることができる。ナノ粒子でコーティングされた塩は内部と外部コーティングを含み、液体を内部に保持し、気体を内外に通過させる透過性膜を持った粒子を形成する。従って、ハイブリッド原理に従って母材とともに作動する吸収式機械に追加の母材を必要としない。
【００２５】
さらに他の利点は、吸収式機械において本発明のＮＣＳ粒子間のチャネル構造が従来技術に比べて一定に保たれるということである。ここで、チャネル構造とは、液体含量の関数であり、乾燥した塩がバルクで存在する可能性があるにもかかわらず液膜形成とプロセス停止をもたらす。本発明の粒子はまた、粒子が液体でいっぱいであるか全体として乾燥しているかどうかにかかわらず実質的に同じ体積を維持し、そのため母材中の気体チャネルを閉鎖することがないか、実質的に閉鎖することがない。ＮＣＳ粒子（一つの態様では４５～１００μｍの径を有する）は幾何学的な法則により常に４０％の自由空間を与える。
【００２６】
更なる利点は、ナノ粒子でコーティングされた塩及び／又はが、崩壊することなく高温にまで加熱する影響によりその液体内容物を十分に放出する能力によって特徴付けられることである。次いで塩は、蒸発と冷却が可能であれば液性を取り戻すことができる。一つの態様では、ＮＣＳ粒子は４００℃より高い温度で使用することができる。このリサイクリング能力は、「ドライウォーター」とは対照的に、新しい応用を可能とし、公知の機械及びプロセスに向上した機能性を与えることができる。「ドライウォーター」は水が構造物から取り除かれるとき崩壊する。
【００２７】
以上の利点により、吸収性機械が本発明のＮＣＳ粒子と共に使用するのに極めて適していることが理解できる。
【００２８】
疎水性ナノ粒子でコーティングされた塩及び／又はＣａＯは容易にプラスチックバッグ、紙バッグ、ドラムで輸送することができ、高価で耐腐食性のプラスチック／金属容器を必要としない。
【図面の簡単な説明】
【００２９】
例示として添付の図面を参照して本発明を説明する。
【００３０】
【図１】図１はＮＣＳ粒子のＳＥＭ顕微鏡写真を示す。粒子はＬｉＢｒ水溶液から製造され、ポリジメチルシロキシ修飾されたシリカでコーティングされた。

【００３１】
【図２】図２は水分子あり又はなしでのＮＣＳ粒子の概念図を示す。
【００３２】
【図３】図３はナノ粒子でコーティングされたＣａＯ（／Ｃａ（ＯＨ）$_2$）の新たに製造されたＮＣＳ粒子のＳＥＭ顕微鏡写真を示す。
【００３３】
【図４】図４は１３００サイクル後の図３と同じＮＣＳ粒子のＳＥＭ顕微鏡写真を示す。
【発明を実施するための形態】
【００３４】
詳細な説明
本発明が詳細に開示され記載される前は、本発明は特定の化合物、配置、方法工程、基質、及び本明細書に開示された材料に限定されないものと理解されるべきである。そのような化合物、配置、方法工程、基質、及び材料はいくぶん変更することができるからである。また、本明細書で使用されている用語は特定の実施態様を記載する目的でのみ使用されるべきものであり、本発明の範囲は添付の特許請求の範囲及びその均等物によってのみ限定されるものなので、制限的であるとする意図はないと理解されるべきである。
【００３５】
本明細書及び特許請求の範囲において用いられているように、単数形”ａ”、”ａｎ”、及び”ｔｈｅ”は文脈から明らかにそうでないと指示されていないのであれば、複数形を包含することを指摘しておかねばならない。
【００３６】
他に定義がなければ、本明細書で使用されるいかなる言葉も科学用語も本発明が関連する当業者により通常理解される意味を有することが意図されている。
【００３７】
明細書及び特許請求の範囲を通して数値に関連して用いられる用語「約」は、当業者に精通し許容される精度の区間を意味する。当該区間は±１０％である。
【００３８】
「平均径」は、ナノ粒子又は粒子に関連して径の平均を意味するものとして用いられる。その定義は、或る不規則な形状の粒子を、その不規則な形状の粒子と同一の体積を有する仮想的な球で置き換えることに基づいている。この体積に基づく粒径は、或る不規則な形状の粒子と同じ体積を有する球の直径に等しい。
【００３９】
「吸湿性」は、吸収又は吸着のいずれかにより周囲の環境から水分子又は水に類似した特性を有する分子を引きつける物質の能力を意味するものとして本明細書では用いられる。
【００４０】
「疎水性」は、撥水性であり、水を寄せ付けないか吸収しない傾向にあるという特性を意味するものとして本明細書では用いられる。
【００４１】
「ナノ粒子」とは、或る体積と質量を有する局在化された物を意味するものとして本明細書では使用する。特に、「ナノ粒子」はＮＣＳ粒子のコーティングを形成する粒子を意味するものとして用いられる。「ナノ粒子」は従ってＮＣＳ粒子よりも小さい。
【００４２】
「ＮＣＳ粒子」とは、或る体積と質量を有する局在化された物を意味するものとして本明細書では用いられる。特に、「粒子」及び／又は「ＮＣＳ粒子」は、塩を含む物であって、その物がナノ粒子と呼ばれる極めて小さな粒子でコーティングされている物を意味するものとして用いられる。従って、「粒子」という言葉は、内部と外部コーティングを含む物であって、該外部コーティングはナノ粒子を含み、このナノ粒子は粒子よりも小さい上記物を指すことができる。ＮＣＳはナノコーティングされた塩の略である。
【００４３】

「塩」は、等価量の酸と塩基の相互作用により形成される化合物を意味するものとして本明細書では用いられる。本明細書で用いられる「塩」という用語は、アルカリ塩、即ち水に溶解したきに加水分解して水酸化物イオンを生成する塩、及び酸塩、即ち加水分解して水中にヒドロニウムイオンを生成する塩を包含する。

【００４４】

本発明においては、塩及び／又はＣａＯを疎水性ナノ粒子でコーティングしてＮＣＳ粒子を得る。

【００４５】

第一の態様では、内部と外部コーティングを含む粒子が提供され、該内部は塩及びＣａＯから選ばれる少なくとも一種を含み、該外部コーティングはナノ粒子を含み、粒子は１～１０００μｍの平均径を有する。

【００４６】

粒子が少なくとも一種のコーティングを含むと理解されるべきである。従って、粒子は数種類のコーティングを含んでもよい。一方、粒子の内部は数種類の異なる部分を含んでいてもよい。

【００４７】

内部は塩及びＣａＯから選ばれる少なくとも一種を含む。一つの態様では、内部は塩を含む。一つの態様では、内部はＣａＯを含む。ＣａＯの利点は高温が利用できるということである。当業者であれば、ＣａＯがH_2Oが関与するプロセスで使用され、また$Ca(OH)_2$が少なくとも或る条件の間にＮＣＳ粒子中に存在すると、$Ca(OH)_2$もまたＣａＯという用語に含まれるものとする。

【００４８】

一般にはいかなる塩も使用することができる。塩はイオン性化合物である。一つの態様では、塩は乾燥状態にある。他の態様では、塩は水和されており、即ち塩が結晶格子内に水分子を含んでいる。更に他の態様では、塩は水に少なくとも部分的に溶解されている。

【００４９】

一つの態様では、塩は吸湿性である。一つの態様では、塩は、リチウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、コバルト、ニッケル、鉄、亜鉛、マンガン、カリウム、及びアルミニウムの塩化物、塩素酸塩、過塩素酸塩、臭化物、ヨウ化物、炭酸塩、及び硝酸塩、並びにリチウム、ナトリウム、及びカリウムの硫化物及び水酸化物から選ばれる。他の態様では、塩はNa_2S、ＬｉＢｒ、ＬｉＣｌ、$CaCl_2$、及び$CaBr_2$から選ばれる。一つの態様では、塩は塩化マグネシウム、塩化亜鉛、炭酸カリウム、水酸化カリウム、及び水酸化ナトリウムから選ばれる。存在するのであれば、上記のすべての塩の水和物バージョンのすべても包含される。非制限的な例として、Na_2S*9H_2Oが包含される。

【００５０】

ナノ粒子は疎水性である。一つの態様では、ナノ粒子は、疎水性的に修飾したSiO_2粒子及び炭素材料から選ばれる少なくとも一種の材料を含む。一つの態様では、ナノ粒子は疎水性的に修飾されたシリカ粒子を含む。疎水性的に修飾されたSiO_2粒子とはSiO_2を含み、疎水性特性を得るために修飾されている粒子を包含する。一つの態様では、疎水性ナノ粒子はSiO_2を含み、共有結合された疎水性化合物により修飾されている。一つの態様では、ナノ粒子は少なくとも一種のシリカ誘導体を含む。疎水性的に修飾されたSiO_2粒子としては、ジメチルシリレートで修飾されたシリカの粒子が挙げられるが、これには限定されない。

【００５１】

炭素材料という用語は炭素に基づいた材料を包含する。炭素材料の例としてはグラファイト及びグラフェンが挙げられるが、これらには限定されない。炭素の粒子はシリカに比べて熱伝導度が改良されるという利点がある。

【００５２】

一つの態様では、ナノ粒子の平均径は約１０ｎｍである。一つの態様では、ナノ粒子の

平均径は１～５０ｎｍである。他の態様では、ナノ粒子の平均径は１～２０ｎｍである。
【００５３】
一つの態様では、疎水性ナノ粒子は修飾された発熱性のシリカから作られる。以下の段落ではそのような粒子の製造が記載される。シリカ（SiO_2）は１０００℃より高い温度で炎中で$SiCl_4$及びH_2から形成することができる。これによりSiO_2粒子、約５～５０ｎｍの粒径範囲の一次ナノ粒子が得られる。一次ナノ粒子は一緒に融合して、より大きな、典型的には１００～１０００ｎｍの径の凝集体を形成してもよい。態様によっては、ナノ粒子のより大きな凝集体は延伸された構造となることもある。ナノ粒子の粒径はより大きな構造に凝集する前の一次ナノ粒子のことを言う。SiO_2粒子を気相で修飾して粒子にＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合をもたらす。粒子の表面上の－Ｓｉ－ＯＨ基を修飾剤上でＸ－Ｓｉ－基と反応させる。ここでＸはハロゲン原子であり、修飾剤と粒子との間に共有結合が得られる。修飾剤としては、ジメチルクロロシラン、ポリジメチルシロキサン、ヘキサメチルジシラザンのような有機クロロシラン、及びオクチルシランのような長鎖アルキルシランが挙げられるが、これらには限定されない。この修飾により疎水性シリカ粒子が得られる。一つの態様では、疎水性シリカ粒子は１nm^2当たり一つの－Ｓｉ－ＯＨ基を有する。他の態様では、疎水性シリカ粒子は１nm^2当たり０．５個の－Ｓｉ－ＯＨ基を有する。
【００５４】
先の段落で記載されたように製造された疎水性的に修飾されたシリカナノ粒子の典型的な物理データは以下の通りである。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　９２７７／ＤＩＮ　６６１３２に従って測定されたＢＥＴ表面積は約９０から約２５０m^2／ｇまで変動する。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　７８７－９に従って測定された水とアルコールの１：１混合物中での４％分散液でのｐＨは約３．８から約８．０まで変動する。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　７８７／１１に従って測定されたタンプ（詰め込み）密度は約４０から約７０ｇ／ｌの間で変動する。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　７８７－２に従って測定した１０５℃で２時間の乾燥中の重量損失は、約０．５重量％未満と約１．５重量％未満までの間で変動する。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　３２６２－２０に従って測定した炭素含量は約１．０から約４．５重量％まで変動する。
【００５５】
ＮＣＳ粒子は一つの態様では、コーティングを含んで２０～１００μｍの範囲の平均径を有する。他の態様では、ＮＣＳ粒子は５～５００μｍの平均径を有する。ＮＣＳ粒子の平均径は常にコーティングを含む。ＮＣＳ粒子は凝集して多くのＮＣＳ粒子を含むクラスターになり得るということは理解しておかねばならない。平均粒径はＮＣＳ粒子の凝集なしで測定される。
【００５６】
一つの態様では、粒子は更に少なくとも一種の液体を含む。一つの態様では、粒子の内部は少なくとも一種の液体を含む。一つの態様では、粒子は更に水を含む。
【００５７】
第二の態様では、吸収プロセスを実施するのに適合した装置が提供され、該装置は少なくとも一つの粒子を含み、該粒子は内部と外部コーティングを含み、該内部は塩及びＣａＯからなる群から選ばれる少なくとも一種を含み、該外部コーティングはナノ粒子を含み、該粒子は１から１０００μｍの平均径を有する。
【００５８】
一つの態様では、装置は吸収式化学ヒートポンプである。一つの態様では、装置は吸収プロセスを利用するのに適合した冷却のための装置である。一つの態様では、装置は吸収プロセスを利用するのに適合した過剰熱を集めるための機械である。一つの態様では、装置は吸収プロセスを利用するのに適合したエネルギーの貯蔵のための装置である。一つの態様では、装置は吸収プロセスを利用するのに適合した太陽熱吸収装置である。一つの態様では、装置は吸収プロセスを利用するのに適合した冷却及び加熱の生成のための屋根レンガ又は屋根被覆パネルである。

【００５９】
更に吸収プロセスで上述した粒子の使用が提供される。一つの態様では、吸収プロセスは化学ヒートポンプで実施される。
【００６０】
一つの態様では、上述の粒子は化学エネルギーの貯蔵として使用される。貯蔵の一つの態様では、該内部はＣａＯを含む。ＣａＯは高温を利用することができるので、化学エネルギーの貯蔵として使用するのに有利である。高い温度差ΔＴが高い効率を与える。
【００６１】
内部と外部コーティングを含む粒子を製造するための方法がさらに提供され、該内部は塩及びＣａＯからなる群から選ばれる少なくとも一種を含み、該外部コーティングは疎水性ナノ粒子を含み、該方法は、ａ）塩及びＣａＯから選ばれる少なくとも一種を疎水性ナノ粒子と混合する工程、ｂ）十分なエネルギーで混合して、ナノ粒子でコーティングされた、塩及びＣａＯから選ばれる少なくとも一種を含む粒子を得る工程を含む。
【００６２】
一つの態様では、塩及びＣａＯから選ばれる少なくとも一種とナノ粒子は、工程ａ）で少なくとも一種の液体と一緒に混合する。他の態様では、塩及び／又はＣａＯは液体を加えることなくナノ粒子と混合する。
【００６３】
ＮＣＳ粒子は幾つかの使用分野を有している。一つの非制限的な例は、吸収プロセスを実施するのに適合した、ナノ粒子でコーティングされた塩を含む装置での使用である。
【００６４】
一つの態様では、粒子は少なくとも一種の液体を含む。一つの態様では、液体は水を含む。一つの態様では、液体は水である。液体のほとんどは粒子の内部にある。コーティングは液体に対して透過性である。水のほかに利用可能な溶媒としては、メタノール、エタノール、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、及び液体CO_2が挙げられるが、これらには限定されない。
【００６５】
特定の科学理論に縛られるつもりはないが、発明者はナノ粒子が双極子と誘起双極子との間の引力（デバイ力）により粒子の内部に引き付けられると信じている。水なしで又は水とともに塩は双極子を示し、一方ナノ粒子は分極率を有する。従って、ナノ粒子は好ましくは分極可能な材料から選ばれる。
【００６６】
ＮＣＳ粒子は水の表面に置かれたら浮くはずである。水の表面にＮＣＳ粒子をそっと置くことによりコーティングをした後、製造したＮＣＳ粒子を試験することができる。ＮＣＳ粒子が気液表面に浮かべば、そのＮＣＳ粒子は良質である。ＮＣＳ粒子が浮かばなければ、製造プロセス中で何かが悪いか、出発材料が不適当なのかもしれない。
【００６７】
ＮＣＳ粒子は多くの応用分野、特に吸収プロセスにとって興味ある材料である。
【００６８】
本発明のＮＣＳ粒子を用いると、腐食が大きく減少し、アルミニウムのような極めて腐食感受性の材料ですら、吸収プロセスによる機械作動用の材料として使用できると考えられるであろう。この理由は塩が強い表面張力によりナノ粒子の障壁内に本質的に留まり、ナノ粒子コーティングが溶媒の気相にのみ透過性であるためである。そのため塩は、腐食感受性の材料とは決して接触しないか、又は極めて限定的な範囲でしか接触しない。
【００６９】
本発明のＮＣＳ粒子の腐食特性が低いため、吸収プロセスは真空環境とは対極の大気圧でも実施することができる。塩がナノ粒子でコーティングされていなければ、大気中の酸素含量は強い腐食により吸収プロセスの寿命を低減するだろう。本発明のＮＣＳ粒子はそのため塩を含む吸収プロセスの新しい応用分野を切り開くのである。
【００７０】

さらに今日の吸収プロセスでは、好ましくは金属を含む大きな熱交換表面が、塩と溶媒の気相との間に大きな接触表面を作り出し、また溶媒への及び溶媒からの効率的な熱移動を作り出すために必要である。また、例えば流下薄膜を作るために使用するポンプのような吸収式機械の可動部品は接触表面を増大するために用いられる。ナノ粒子の層の内部で塩を分離し、囲い込むことにより、塩と気相の溶媒との間の接触表面は自動的に増大する。それにより溶媒への及び溶媒からの熱の移動が、塩と溶媒の気相との間の直接的な接触により、付加的な熱交換表面なしで行われ得る。さらにポンプと流下薄膜技術を用いる必要性は減少しているか、或いはなくなってすらいる。

【００７１】

コーティングされた塩を調製することにより、塩は新しい特性を獲得する。本発明のＮＣＳ粒子の新しい特性により、吸収プロセスにおける塩の新しい応用分野が開ける。例えば、ＮＣＳ粒子は純粋な液体又は自由流動粉体と同様にポンピング（大量に供給）することができ、言い換えれば、純水が通常用いられる地域冷暖房と同様に分布させることができる。コーティングされていない塩は地域暖房又は冷房に適用することはできないが、コーティングされた塩はプロセスにおける腐食を大幅に減少させ、純水の１０倍も高いエネルギー密度を有しており、ポンピングプロセスで塩粒子の結晶化を引き起こすことがない。ＮＣＳ粒子は化学結合エネルギーを貯蔵することができ、必要な時と場所で放出することができ、加熱又は冷却を造りだす。ＮＣＳ粒子は高いエネルギー密度を有し、適当に貯蔵すれば時間が経っても本質的にそのエネルギーを失わないので、材料を長距離輸送することができる。ＮＣＳ粒子は例えば、過剰なエネルギーが存在する、例えば、最終ユーザーから遠く離れた工業地帯のような場所でチャージ（加熱）され、後でエネルギーを必要とする場所まで輸送されディスチャージ（放出）される。

【００７２】

従来の地域冷暖房とは対照的に、純粋な液体の水に比べて、ＮＣＳ粒子では、既知の量のエネルギーを分配するために、通常のパイプ径の約１０分の１だけで十分である。これは、ＮＣＳ粒子の熱ポンピング能力のために、純粋な液体の水と比べて１０倍のエネルギー密度を、コーティングされた粒子が有しているからである。さらに、地域暖房又は冷房のための分配管は、本発明のＮＣＳ粒子を用いると、安価なプラスチック材料で製造することができ、ＮＣＳ粒子材料が顕在的なエネルギーとは対照的に潜在的なエネルギーを含んでいるので絶縁を要しない。ＮＣＳ粒子を用いる分配系のパイプは霜防止環境に置く必要がないので、その代わりにパイプはファイバーケーブルと同様に地面に置くことができる。加熱又は冷却のために特別なパイプは必要ではなく、加熱と冷却を同時に使用しないので、分配管は加熱に必要な平均値のみに基づいて大きさを決めることができる。

【００７３】

ＮＣＳ粒子の応用分野としては以下のものが挙げられるが、これらには限定されない：

・冷却及び加熱プロセスのための吸収式化学ヒートポンプ、

・冷却、加熱、及びエネルギー貯蔵目的でハイブリッド原理（例えば、ＷＯ２００７／１３９４７６及びＷＯ／２００９／１０２２７１参照）に従って作動する吸収式化学ヒートポンプ、

・良好な室内気候の乾燥剤冷却及び湿度制御のための吸収プロセスを使用する機械、

・良好な室内気候の乾燥剤設備及び湿度制御、

・工場、病院、オフィス、又は個人の家庭のような最終ユーザーのために加熱又は冷却のために使用されるべき、例えば工場や乗り物からの過剰熱又は廃棄熱の収集と貯蔵、

・後で使用するために集めた熱の貯蔵。

・ＮＣＳ粒子はエネルギーキャリアとして水の代わりに用いることができ、地域暖房グリッドの能力を地域冷房をも含めるように拡げることができる。本発明のＮＣＳ粒子をエネルギーキャリアとして用いるこのようなグリッドでは、水に比べて有意に高いエネルギー密度のために配管を減らすことができるであろう。

・工場、病院、オフィス、又は個人宅により使用されるように、本発明のＮＣＳ粒子を太陽エネルギー又は産業廃熱のエネルギー貯蔵又は季節的貯蔵として使用すること、

・メタン、水素、二酸化炭素、酸化炭素、及び乗り物の燃焼エンジン、工場、又は他の排気源からのその他のガスのような、有害な排ガスの清浄と貯蔵。有害なガスを安全な所に、例えば人口密度の高い地域からガスを安全に処理できる場所へ運ぶ時に、本発明のＮＣＳ粒子をその後再生することができる、
・太陽熱吸収装置を単なる暖房から冷暖房の両目的へと変換すること、
・本発明のＮＣＳ粒子での屋根レンガ及び屋根被覆パネルにより機能の拡張が達成され、この建築材料は建物への冷暖房の生成のために使用することができる、
・変換太陽熱吸収装置による湿気の多い空気からの飲料水製造、本発明のＮＣＳ粒子を有する屋根レンガ及び屋根被覆パネル、
・ファイル保管庫、博物館、及び他の関連場所における精確な湿度の維持、
・消火、特に電子設備での消火、そこでは本発明のＮＣＳ粒子が湿度により再生され、再び使用される。

【００７４】

多くの応用分野での共通した特徴は、ＮＣＳ粒子が吸収プロセスで使用されるということである。揮発性の液体が気相でコーティングされた塩により発熱反応で吸収される。揮発性の液体を含むコーティングされた塩が加熱されると、液体が気体として吸熱反応で放出される。

【００７５】

本発明の他の特徴と使用及びそれらの関連した利点は明細書の記載と実施例を読めば当業者には明らかであろう。

【００７６】

本発明はここに示す特定の実施態様に制限されるものではないことは理解されるべきである。以下の実施例は説明の目的のために提示されるものであり、本発明の範囲は添付の特許請求の範囲とその均等物によってのみ制限されるものであるから、本発明の範囲を制限することを意図するものではない。

【実施例】

【００７７】

実施例１

一つの実験では、９５部のＬｉＢｒ（３２重量％）の水溶液をＯＢＨノルディカ型の１．５Ｌのブレンダーに注ぎ、５部の疎水性シリカ誘導体を該塩溶液に添加した。各々およそ３０秒の間隔を３回設けて、その間＞１００００ｒｐｍで混合を実施した。得られた材料は乾燥した自由流動性の白い粉末であった。ナノ粒子でコーティングされた塩をその後熱処理した。

【００７８】

実施例２－銅、スチール、及びアルミニウム上にナノ粒子でコーティングされた塩の腐食特性

ナノ粒子でコーティングされた塩を上記の実施例１に従って調製した。水溶液中の元のＬｉＢｒ含量は３２重量％であった。

【００７９】

ナノ粒子でコーティングされた塩の小さじ一杯を３種類の異なる金属の上に置いた。

・銅
・スチール
・アルミニウム

【００８０】

金属を大気圧環境下オーブンで３００℃で約１時間加熱した。

【００８１】

比較のために、３２重量％ＬｉＢｒの水溶液を銅のシートの上に注ぎ、約１５分間（３００℃未満で）加熱プレート上で加熱した。

【００８２】

塩水溶液を用いると銅シート上で腐食が急速に起こった。酸化生成物の青／緑色が非常

に明確になり、穴がシートに形成された。ナノ粒子でコーティングされた塩に曝された銅シートは腐食の徴候は示さなかった。

【００８３】

スチールとアルミニウムの金属シートはナノ粒子でコーティングされた塩に曝しても腐食の徴候は示さなかった。

【００８４】

実施例３－吸収プロセスで使用される場合のナノ粒子でコーティングされた塩の可逆性

ナノ粒子でコーティングされた塩を上記の実施例１に従って調製した。水溶液中の元のＬｉＢｒ含量は３２重量％であった。小規模の吸収式機械の反応器に５０グラムのナノ粒子でコーティングされた塩を充填した。これによりナノ粒子でコーティングされた塩は３４グラムの水を含んでいた。反応器を凝縮器／蒸発器に気体移送チャネルを介して結合した。凝縮器／蒸発器を１００グラムの水で充填した。

【００８５】

吸収式機械を、凝縮器／蒸発器側のヒートシンクを約６℃に保ちながら、反応器を１２０～１５０℃に４～１２時間、加熱することによりチャージした。

【００８６】

吸収式機械を、約２５～３０℃のヒートシンクを反応器に結合しながら凝縮器／蒸発器を１７℃に加熱することによりディスチャージした。

【００８７】

チャージの間、水がナノ粒子でコーティングされた塩から蒸発し、水蒸気として凝縮器／蒸発器に移送され、そこで蒸気が凝縮し、純粋な液体の水を形成する。チャージプロセスはナノ粒子でコーティングされた塩中に水が残らなくなるまで続けることができる。それはあたかも、ナノ粒子でコーティングされた塩がその外観を変えず、別々の塩粒子とナノ粒子に崩壊しないように見える。さらに、ディスチャージの間、ナノ粒子でコーティングされた「乾燥」した塩はその外観を変えることなく、依然として乾燥粉末のままで凝縮器／蒸発器から来る水蒸気を再び吸収することができる。

【００８８】

ナノ粒子でコーティングされた塩の可逆性の測定を上述の吸収プロセスの間に行った。チャージの後で、反応器の重さを精確なスケールで量り、どれだけの水がナノ粒子でコーティングされた塩から離れたかを調べた。ディスチャージの後、反応器の重さをもう一度量り、どれだけの水が反応器中のナノ粒子でコーティングされた塩に戻ったかを調べた。２つの平行なモデュールを同時に走らせた。

【００８９】

以下の表に示す変化は周囲の条件の変化に依存する。しかし、時間とともに両方のモデュールの試験により、同量又はそれ以上の水が徐々に反応器に戻ることが示された。徐々に増加するということは、ナノ粒子でコーティングされた塩の利用可能な範囲（水の吸収）が通常の範囲よりも常に十分に上であることを意味している。

日	測定番号	反応器に戻る水の量（グラム）
１	１	３２．３
２	２	２７．０
２	３	３０．９
３	４	２９．５
３	５	３２．５
４	６	３２．８
４	７	３４．５
５	８	３７．２
５	９	３２．４
６	１０	３７．１
６	１１	３７．４
７	１２	３４．５

７　　１３　　３５．８
８　　１４　　３７．０
８　　１５　　３８．７

【００９０】

上記の結果はナノ粒子でコーティングされた塩についての水の吸収と脱離に関する可逆性を確認するものである。

【００９１】

ナノ粒子でコーティングされた塩の高温に対する安定性を示すために１９０℃のような高いチャージ温度でも試験を実施した。

【００９２】

実施例４－凝縮器／蒸発器への塩滴の移動による汚染

ナノ粒子でコーティングされた塩を上記実施例１に従って調製した。小規模吸収式機械の反応器をナノ粒子でコーティングされた塩で充填した。反応器を凝縮器／蒸発器に気体移送チャネルを介して結合した。反応器と凝縮器／蒸発器との間のバリアとして、ナノ粒子でコーティングされた塩が凝縮器／蒸発器に逃げるのを防ぐために十分大きい孔を持ったフィルターを置いた。

【００９３】

吸収式機械を、凝縮器／蒸発器側のヒートシンクを約６℃に保ちながら、反応器を１２０～１５０℃に４～１２時間加熱することによりチャージした。

【００９４】

チャージの間、水がナノ粒子でコーティングされた塩から蒸発し、気体移送チャネルを介して凝縮器／蒸発器に移送される。凝縮器／蒸発器で水蒸気が液体の水へと凝縮する。

【００９５】

チャージが完了した後、凝縮器／蒸発器を開き、液体の水を塩イオンの可能性について解析し、塩が水蒸気とともに凝縮器／蒸発器に移送されたかどうかを調べた。

【００９６】

３つの液体試料を３つのビーカーで調製した。ａ）汚染水－従来式機械からの試料；ｂ）ナノ粒子でコーティングされた塩を用いた機械からの凝縮器／蒸発器水；ｃ）蒸留水－参照。塩の痕跡（本実施例では臭化リチウム）の存在は硝酸銀試薬により確認することができる。硝酸銀は非溶解性の臭化銀を形成し、不透明な乳白色を呈する。$LiBr+AgNO_3 \rightarrow AgBr\downarrow+LiNO_3$

【００９７】

硝酸銀試薬３つのビーカーすべてに加えた。ａ）の場合は液体中に臭化物イオンの存在を示した。ｂ）とｃ）の場合は液体中に臭化物イオンが存在しないことを示した。即ち、本実施例の凝縮器／蒸発器からの水はまったく純粋で、塩イオンが一切なく、即ち塩はＮＣＳ粒子中のナノ粒子のネットワークの内部に留まっている。

【００９８】

機械内部の塩溶液の微小液滴の移動は、ＮＣＳ材料を用いることにより、ナノ粒子でコーティングされた塩内部の塩の結合力により停止することができる。

【００９９】

実施例５－気体浸透のためのオープンチャネル

オープンチャネルにより、ナノ粒子でコーティングされた塩との相互作用のための気体のアクセスが確実になる。チャネルの大きさは同じままで、時間とともに変わることはない。大きな接触面積（７００－１０００cm^2／cm^3）によりナノ粒子でコーティングされた塩と気体との間の効率的な相互作用が確実になる。

【０１００】

実施例６

４種類の異なるタイプのＮＣＳ粒子を$LiCl$、Na_2S*9H_2O、CaO、及び$LiBr$からそれぞれ調製した。ナノ粒子はポリジメチルシロキシ基を表面に共有結合させたシリカ粒子とした。

【０１０１】
ナノ粒子についてＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　９２７７／ＤＩＮ　６６１３２に従って測定したＢＥＴ表面積は、１２０ｍ^2／ｇであった。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　７８７－９に従って測定した水とメタノールの１：１混合物中４％分散液でのｐＨは約４．０から約６．０にまで変動した。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　７８７／１１に従って測定した圧縮密度は約５０ｇ／ｌであった。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　７８７－２に従って測定された１０５℃で２時間乾燥したときの重量損失は約０．６重量％未満であった。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　３２６２－２０に従って測定した炭素含量は約４．５重量％であった。
【０１０２】
塩とナノ粒子をＯＢＨノルディカ型１．５Ｌのブレンダーで混合した。混合を＞１００００ｒｐｍで３回の間隔をあけて実施し、各間隔をおよそ３０秒とした。得られた材料は水に濡れていない均一な自由流動粉体であった。
Ｅｘａｍｐｌｅ　７
【０１０３】
実施例７
一つの実験では９８部の固体ＣａＯをＯＢＨノルディカ型１．５Ｌのブレンダーに入れ、２部の疎水性シリカ誘導体を同様に加えた。混合を＞１００００ｒｐｍでおよそ３０秒の間隔を空けて行った。得られた材料は乾燥した自由流動性のわずかに灰色がかった粉末であった。
【０１０４】
ナノ粒子についてＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　９２７７／ＤＩＮ　６６１３２に従って測定したＢＥＴ表面積は、約１２０ｍ^2／ｇであった。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　７８７－９に従って測定した水とメタノールの１：１混合物中４％分散液でのｐＨは約４．０から約６．０にまで変動した。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　７８７／１１に従って測定した圧縮密度は約５０ｇ／ｌであった。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　７８７－２に従って測定された１０５℃で２時間乾燥したときの重量損失は約０．６重量％未満であった。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　３２６２－２０に従って測定した炭素含量は約４．５重量％であった。
【０１０５】
実施例８
一つの実験では９３部のＬｉＣｌの水溶液（４０重量％）をＯＢＨノルディカ型１．５Ｌのブレンダーに注ぎ、７部の疎水性シリカ誘導体を溶液に加えた。混合を＞１００００ｒｐｍで２回の間隔を空けて行い、各間隔をおよそ３０秒とした。得られた材料は乾燥した自由流動性の白い粉末であった。ナノ粒子でコーティングされた塩はその後熱処理した。
【０１０６】
ナノ粒子についてＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　９２７７／ＤＩＮ　６６１３２に従って測定したＢＥＴ表面積は、約１２０ｍ^2／ｇであった。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　７８７－９に従って測定した水とメタノールの１：１混合物中４％分散液でのｐＨは約６．５から約８．０にまで変動した。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　７８７／１１に従って測定した圧縮密度は約２００ｇ／ｌであった。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　７８７－２に従って測定された１０５℃で２時間乾燥したときの重量損失は約０．６重量％未満であった。ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　３２６２－２０に従って測定した炭素含量は約２．８重量％であった。
【０１０７】
実施例９－吸収プロセスで使用する場合のナノ粒子でコーティングされたＣａＯの粒子安定性
ナノ粒子でコーティングされたＣａＯを上記実施例７に従って調製した。ガラス製の小規模吸収式機械内の小さな銅の皿からなる反応器に０．４グラムのナノ粒子でコーティングされたＣａＯを充填した。反応器を、気体移送チャネルを介して凝縮器／蒸発器に結合した。凝縮器／蒸発器に０．５グラムの水を充填した。
【０１０８】

吸収チューブを、反応器を誘導加熱機で１分間３７０～４００℃に加熱することによりチャージした。凝縮器／蒸発器側のヒートシンクはおよそ２１℃の周囲温度である。

【０１０９】

吸収式機械を、誘導加熱機を遮断することにより３分間ディスチャージした。凝縮器／蒸発器をディスチャージの間、室温のおよそ２１℃に保った。

【０１１０】

チャージの間、ナノ粒子でコーティングされた水酸化カルシウムはナノ粒子でコーティングされたＣａＯと水に分解し、水は蒸発し、蒸気としてガラスチューブの凝縮器／蒸発器側に移送され、そこで蒸気が凝縮し純粋な液体の水を形成する。それはあたかも、ナノ粒子でコーティングされたＣａＯがその外観を変えず、別々の酸化物粒子とナノ粒子に崩壊しないように見える。さらに、ディスチャージの間、ナノ粒子でコーティングされた「乾燥」したＣａＯはその外観を変えることなく、依然として乾燥粉末のままで凝縮器／蒸発器から来る水蒸気を再び吸収することができる。

【０１１１】

ナノ粒子でコーティングされたＣａＯの安定性の実験を上述の吸収プロセスの間に行った。ナノ粒子でコーティングされたＣａＯ／Ｃａ（ＯＨ）$_2$の電子顕微鏡写真を、１３００回のチャージ／ディスチャージサイクルの後に撮り、サイクルを施していないナノ粒子でコーティングされたＣａＯ／Ｃａ（ＯＨ）$_2$の電子顕微鏡写真と比較した。サイクルを施していないナノ粒子でコーティングされたＣａＯ／Ｃａ（ＯＨ）$_2$と１００００倍ＳＥＭ写真を図３に示し、１３００サイクル後のものを図４に示す。ナノ粒子でコーティングされたＣａＯ／Ｃａ（ＯＨ）$_2$の構造は同じままである。

【０１１２】

実施例１０－吸収プロセスで使用する場合のナノ粒子でコーティングされたＣａＯの可逆性

ナノ粒子でコーティングされたＣａＯを上述の実施例７に従って調製した。反応管と凝縮器／蒸発器管からなる吸収式機械を組み立てた。反応器は７０ｍｍ内径を有するスチール管製であり、銅のメッシュからなる４０ｍｍ径の蒸気チャネルを備えた。反応器は、反応管壁と蒸気チャネルの間に置かれたナノ粒子でコーティングされたＣａＯの３００グラムを含んでいる。反応器を、圧力ゲージと真空ポンプ結合を備えた気体移送チャネルを介して凝縮器／蒸発器に結合した。凝縮器／蒸発器を２５０グラムの水で満たした。チャージ／ディスチャージプロセスを真空で行う。圧力を圧力ゲージでコントロールした。

【０１１３】

吸収チューブを、反応器をオーブンで１２時間４７０℃に加熱することによりチャージした。凝縮器／蒸発器側のヒートシンクはおよそ２１℃の周囲温度である。

【０１１４】

吸収式機械を３時間ディスチャージした。凝縮器／蒸発器温度を６０～７０℃に保った。反応器温度の上昇を温度センサーで連続的に記録した。凝縮器／蒸発器質量変化をディスチャージサイクルの間測定した。

【０１１５】

３０サイクルを１１０－１１１に従って行った。凝縮器／蒸発器質量変化はサイクル毎９６．０～９７．０グラムであった。反応器出発温度（ディスチャージの開始時）が２７０～３２０℃で変動したとき、ピーク反応器温度は３８０～４２０℃で変動した。それ故、性能の崩壊は測定されなかった。

【０１１６】

ナノ粒子でコーティングされたＣａＯからなる粉末の品質を調べるために反応管を２７サイクル後に開いた。粉末は開始時と同じ色を呈し、「固い」凝集物を含んでいない。

【０１１７】

実施例１１

一つの実験では９０部の固体ＣａＯをＯＢＨノルディカ型１．５Ｌのブレンダー中に置き、１０部のＭＫＮ－ＣＧ－４００　ＭＫ　Ｉｍｐｅｘ　Ｃｏｒｐ．タイプのグラファイ

トのナノ粒子を加えた。混合を＞１００００ｒｐｍでおよそ３０秒の２回の間隔を空けて行った。得られた材料は乾燥した自由流動性の灰のような粉末であった。

【図１】

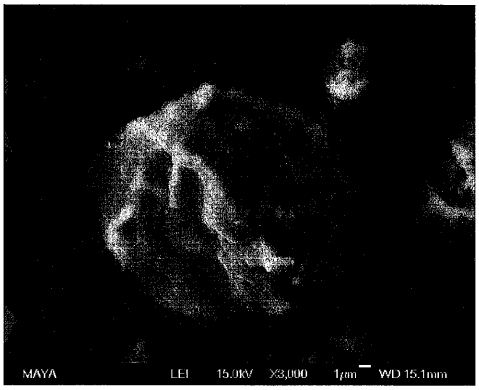


Fig 1

【図３】

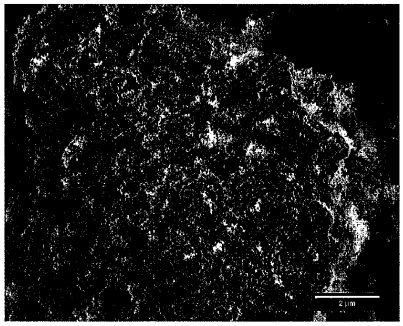


Fig. 3.

【図４】

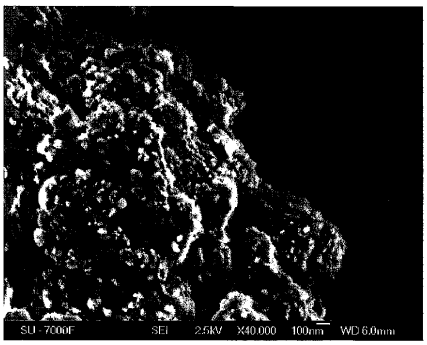
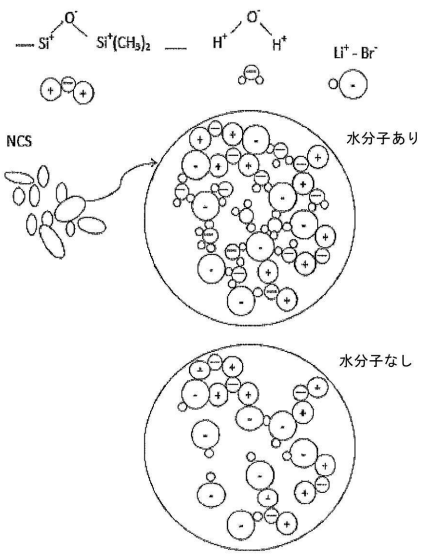


Fig.4

【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
B01J	***20/32***	***(2006.01)***	B01J	20/32	Z
B01J	***20/02***	***(2006.01)***	B01J	20/02	A
B01J	***2/00***	***(2006.01)***	B01J	2/00	B
B01D	*53/28*	*(2006.01)*	B01D	53/28	

(56)参考文献 特公昭５４－０１１２７７（ＪＰ，Ｂ１）
特公昭５３－０２８３９９（ＪＰ，Ｂ１）
米国特許第０３３９３１５５（ＵＳ，Ａ）
国際公開第２００２／０３２５６９（WO，Ａ１）
米国特許出願公開第２００６／０１７７６５９（ＵＳ，Ａ１）
特公昭４２－０２４３１０（ＪＰ，Ｂ１）
特開２００９－１８６１１９（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－３０２８４４（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１１４４１０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｂ０１Ｊ	２０／００－２０／３４
	２／００
Ｃ０９Ｋ	５／１４
Ｆ２５Ｂ	１７／００－１７／１２
	２７／００
Ｂ０１Ｄ	５３／２６－５３／２８