

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760188

研究課題名（和文）

充填層粒子への単層カーボンナノチューブ直接合成による有効熱伝導率の向上

研究課題名（英文）

Enhancement of Effective Thermal conductivity of Packed Bed by Direct synthesis of CNT on the particles

研究代表者

井上 修平 (INOUE SHUHEI)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60379899

研究成果の概要（和文）：

充填層の有効熱伝導率の低さは熱工学上の大きな課題である。これまで数多くの手法が試されてきたがいずれも粒子と伝熱媒体との間の接触熱抵抗がボトルネックとなり大きな改善は得られなかった。本研究では充填層粒子に直接単層カーボンナノチューブを合成することでこの解決を試みた。結果的に空隙に対して7%のナノチューブを合成するだけで有効熱伝導率が3倍になることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

The low heat conductivity of the packed bed is a key issue in thermal engineering fields. It is also one of the dominant factors behind realizing a fuel cell vehicle society because it prevents quick recharging of hydrogen due to its exothermic reaction. In this study, we examined the enhancement in the effective thermal conductivity of the packed bed with the use of single-walled carbon nanotubes, which were directly synthesized on the particles of the packed bed (aluminum oxide). Consequently, growing single-walled carbon nanotubes of 7 vol.% to the void space of the packed bed enhanced the effective thermal conductivity by three times.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：マイクロ熱工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：有効熱伝導率、カーボンナノチューブ、水素吸蔵

## 1. 研究開始当初の背景

充填層の伝熱特性の向上は熱工学上の大きな課題であり、伝熱媒体の挿入や充填層を薄層化して圧力損失を低減した上での強制対流伝熱の利用などの研究が行われているが、十分な成果は得られておらず、実用的にも大きな問題となっている。特に水素吸蔵では、燃料電池車の実現に適切な吸蔵量を持つ水素吸蔵材の開発が重要で、近年多くの研究によってNEDOやDOEが掲げる目標に近い体積密度、重量密度が実現しているものの、

伝熱の問題が未解決であるために実用に至っていない。通常吸蔵材において、水素の吸蔵は発熱反応であり、放出は吸熱反応である。容器内では約10  $\mu\text{m}$ の粒子として存在する吸蔵材は有効熱伝導率が1 W/(m K)と非常に低いため熱の問題が吸蔵・放出速度の律速となっており実用的に要求される5分で25 m<sup>3</sup>-Nの吸蔵速度を満たすことができない。

## 2. 研究の目的

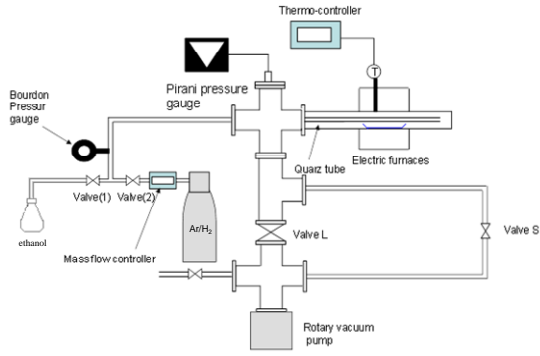


図 1 Experimental apparatus for CVD.

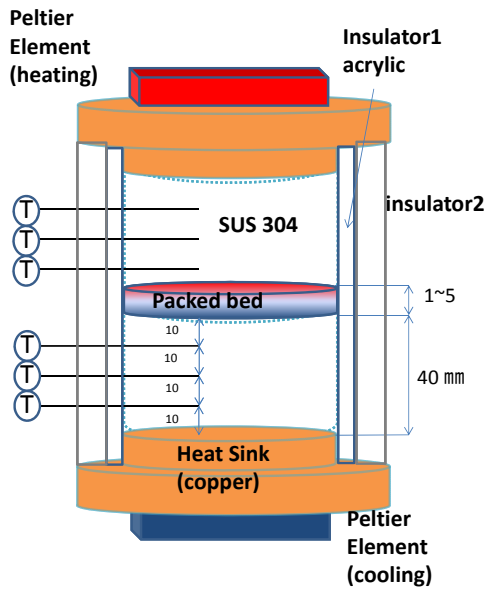


図 2 Experimental apparatus for one-dimensional thermal equilibrium.

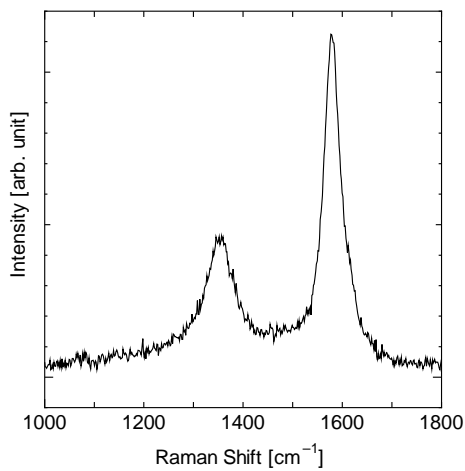


図 3 Raman spectrum of CNTs grown on aluminum powder.

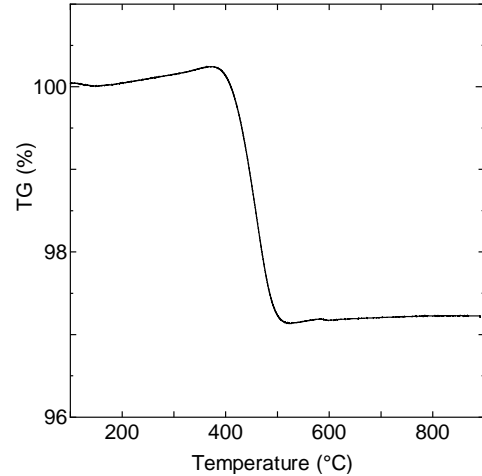


図 4 Thermogravimetric analysis of aluminum powder synthesized CNTs on surface.

充填層の有効熱伝導率の低さは熱工学上の課題の1つであり、改善するためにさまざまな方法が考案されてきた。フィンを挿入する方法は簡単ではあるが局所的な改善に過ぎないことが課題として残った。また非常に細かいカーボン繊維を伝熱フィンとして充填層に挿入する方法も試行されたが (1、2) 容積減少の問題はそのままであり、更に伝熱媒体との接触が基本的には点接触であるため十分な改善は実現しなかった。これらに対して著者らの一部は充填層粒子に直接伝熱特性に優れた単層カーボンナノチューブ (CNT) を合成することで充填層の有効熱伝導率改善の可能性を予測した (3)。CNT は大きさがナノスケールであり充填粒子の代表径と比べて十分小さいことから容積の問題は解決される。また充填層粒子周囲には炭素のアモルファス膜が形成されそこから CNT が粒子間を架橋していくため接触熱抵抗についても大いに改善されると考えられる。しかし実験的な検討は行われていないため、本研究では直径  $15\ \mu\text{m}$  のアルミナ粒子やゼオライトの表面に CNT を直接合成し充填層の有効熱伝導率を測定することで CNT の効果を検証した。ゼオライトに関しては合成する CNT の量を変化させることで粒子間の空隙に対する CNT の量が有効熱伝導率に与える効果を実験的に測定している。

### 3. 研究の方法

図 1 に示すように、炭素源にエタノールを用いた化学気相蒸着法 (CVD 法) により、カーボンナノチューブをアルミナ粉の表面に直接に合成した。そのままでは CNT アルミナの合成が難しいため充填層粒子に触媒ナノ粒子を担持することで CNT の合成を行った。ア

ルミナパウダー（ゼオライトパウダー）20 g に、エタノールと酢酸鉄 0.05 wt%、酢酸コバルト 0.05 wt%を混合し、超音波で分散した後、80 °Cで24時間乾燥し、エタノールを蒸発させた粉を石英管(内径 25 mm)に挿入する。石英管内部を真空ポンプで排気し、アルゴン・水素ガスを充填、電気炉を用い 800 °Cまで昇温する。この過程で触媒粒子は還元され、温度が 800 °Cに達した後アルゴン・水素ガスの供給を中断し、エタノールを 1 kPa、400 sccmで20分間供給する。サンプルはラマン分光と熱重量分析方法でカーボンナノチューブの存在と重量分量を分析する。

図2に有効熱伝導率測定装置を示す。両端のペルチェ素子により系全体でおよそ 70 °Cの温度差を設ける。系に比べて十分熱伝導性に優れた銅製ヒートシンクにより壁面温度一定を実現する。これにより一次元の熱伝導を仮定し定常法により有効熱伝導率の測定を行った。充填層粒子の温度を直接測定することは難しいため熱伝導率が既知である SUS304 棒で充填層を挟み、それぞれ 1 cm 間隔で3点温度を測定した。

SUS 棒内の温度差から熱流束を求め、上下の温度差から系の全熱抵抗を求めた。全熱抵抗は次の式で表すことができると仮定した。

$$R = \frac{\Delta T}{q} = \frac{L}{\lambda_e} + 2r \quad (1)$$

ここで R は全熱抵抗、 $\Delta T$  は充填層を挟むステンレス棒の上面と下面の温度差、q は熱流束、L は充填層厚さ、 $\lambda_e$  は充填層の有効熱伝導率 r は充填層とステンレスとの間に生じる接触熱抵抗である。充填層を挟むステンレス棒の圧力が等しければ r は一定と考えられるため充填層の厚みを変化させて測定することで有効熱伝導率を求めることができる。

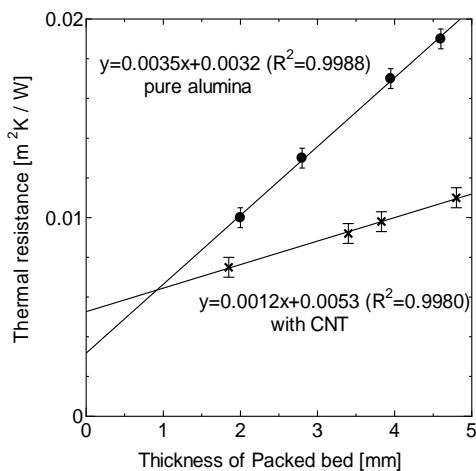


図5 Thermal resistance of the packed bed.

#### 4. 研究の成果

図3にラマン分光の結果を示す。1590  $\text{cm}^{-1}$  付近にするどいピークを持つことから単層のカーボンナノチューブの存在が予測されるが 1350  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークも相対的に高い強度を持つため合成されたナノチューブの質は良くないことが推測される。図4は熱重量分析の結果である。本来アモルファスカーボンと CNT の酸化温度は異なるが本測定では明確に区別することができなかった。このことから CNT の質が良くないことがうかがえる。本サンプル中には CNT が最大で 2.8 wt%存在することになり、これを体積に換算すると充填層粒子の空隙に対しておよそ 7%程度と見積もることができる。

図5は充填層厚みを変化させたとき系の熱抵抗を測定したものである。直線の傾きが式(1)に示すように有効熱伝導率の逆数となり、Y 切片が接触熱抵抗 ( $2r$ 式(1))となる。接触熱抵抗の値が CNT の有無で異なる原因は不明であるがそれぞれにおいてほぼ直線で表すことができるため本測定は妥当であると考えられる。この結果より、純アルミナ充填層の有効熱伝導と CNT を合成した場合の有効熱伝導率はそれぞれ 0.28 W/mK、0.83 W/mK となりおよそ 3 倍に向上したこととなった。Kunii-Smith の式から推算される純アルミナ充填層の有効熱伝導率が 0.29 W/mK であることから測定は正確に行えたと考える。充填層空隙への CNT 充填率と有効熱伝導率向上率に関しての相関式は現在検討中であるが、わずか 7%程度の CNT 合成で 3 倍の効果が得られたことから今後のさらなる向上が期待できると考える。

図6に純ゼオライト充填層の有効熱伝導率で規格化した有効熱伝導率を示す。これを見

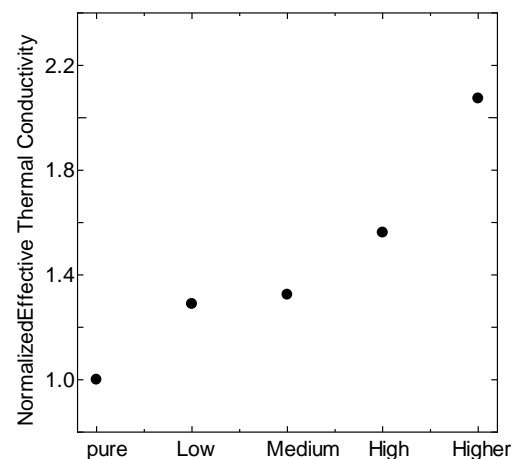


図6 Effective thermal conductivity of the zeolite packed bed depending on their density.

でも明らかのように粒子へのカーボンナノチューブの量を増やすと有効熱電津下津も上昇していくことが分かる。この測定で用いたカーボンナノチューブに関する品質的検討は行ってはいないが、合成条件は全て同様に合成時間のみを変化させ合成したものである。通常、合成時間が長くなると触媒の失活が始まることから品質は少しずつ低下していることが推測できるが本結果では系の有効熱伝導率としては充分改善されていることが分かる。このことからカーボンナノチューブの合成量を増やすことは有効熱伝導率の向上に有効な手段であると考えられる。まとめるとカーボンナノチューブを充填粒子の表面に合成することによって充填層の有効熱伝導率は0.28 W/mKから0.83 W/mKまで約3倍に上がることが確認された。空隙への充填率が7%程度であり十分質の良いCNTではないことを考慮すると改善の余地は十分あると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計3件)

- 1 井上修平、Janjarasskul Teerameth、李承珪、松村幸彦、燃料電池車実現に向けた水素充填容器の伝熱特性の改善, 第32回水素エネルギー協会大会(2012.12.6-7) 広島.
- 2 李承珪、井上修平、射場 勇士、松村 幸彦、カーボンナノチューブによる充填層の有効熱伝導率の向上, 第49回日本伝熱シンポジウム(2012.5.30-2012.6.1) 富山.
- 3 李承珪、井上修平、射場 勇士、松村 幸彦、ナノカーボン材料による充填層の有効熱伝導率の改善, 2012中四国熱科学・工学研究会 研究発表会(2012.5.26) 松山.

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/~hpthermo/>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

井上 修平 (INOUE SHUHEI)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60379899

(2)研究分担者

なし

研究者番号：

(3)連携研究者

なし

研究者番号：