

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360092

研究課題名（和文）ふく射の空洞量子効果による革新的水素製造機構の解明

研究課題名（英文）Innovational hydrogen production mechanism by quantum cavity effect of thermal radiation

研究代表者

圓山 重直 (MARUYAMA SHIGENAO)

東北大学・流体科学研究所・教授

研究者番号：80173962

研究成果の概要（和文）：

本研究は、高度に制御されたマイクロ構造体を作成し、空洞内ふく射と諸種のガス分子が熱力学的に非平衡状態で改質反応を起こさせることによって、高効率に水素を得るものである。精密なマイクロ構造体の作成をめざし、コロイド結晶鋳型法と酸化チタン浸潤法を比較し、コロイド結晶鋳型法によるセラミック構造体をもっとも構造体の構造制御にふさわしいことを確認した。このマイクロ構造体を用いて、水蒸気改質実験を行い、構造体の有無の違いにより改質反応量に違いが生じることを確認した。

研究成果の概要（英文）：

The objective of this study is establishment of high efficient hydrogen production by quantum cavity effect of thermal radiation. Thermal radiation is resonated at microcavity in porous media and reforming reaction rate is improved by non-equilibrium state by resonated radiation. In order to develop well-controlled microstructure, colloid crystal template method and TiO₂ wetting methods were compared. As a result, pore size control was achieved and suitable microstructures were developed with enough strength. Furthermore, steam-reforming experiments were conducted with developed microstructure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2010年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2011年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：マイクロ・ナノスケール伝熱、ふく射、熱非平衡状態、水素製造、燃料電池

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化を抑制するための脱炭素時代に向けた社会インフラの構築と技術開発が望まれている。水素エネルギーの活用や燃料電池の開発等が進み水素を低エネルギー負荷で入手することが重要になっている。自然

エネルギー起源の水素は未だに量的・価格的に実用域に達していないため、メタンまたは天然ガスの改質などによる水素製造が未だに主流である。この傾向は、今後少なくとも10年間は続くと考えられる。

燃料電池自動車に積載される水素改質器

や小型水素ステーションの水素製造には、低温で高効率に作動する水素製造装置が不可欠である。現在の水素改質は主に大型のプラントで、高温下で行われているため、ガスを高温にするエネルギーが膨大になる。そのため、これらのプラントの水素製造効率は70%であり、現在の水素電池自動車の Well to Wheel (石油採掘から車の仕事までの) 二酸化炭素排出源単位がハイブリッド車やディーゼルエンジン車と変わらないもしくは悪い原因ともなっている。

圓山代表者らは、MEMS 技術を用いて、高精度な格子空洞をシリコン基板上に大量に作成し、空洞の共鳴現象による空洞量子効果で熱放射エネルギーの波長制御に成功した。(Maruyama et al. J. Applied Physics Vol.79, (2001), p.1393.)この研究は、プランクの空洞放射の仮定を満足しない空洞内の熱ふく射を応用したものであり(圓山、光エネルギー工学、養賢堂、(2004)、近場光の利用やフォトニック結晶と並ぶ新しい研究分野となりつつある。

一方、圓山代表者らは、MEMS 技術を応用して連続した矩形空洞をシリコンウェハー上に作成し、ニッケルをスパッタしたマイクロ空洞中に水素とメタンを流し、水素を製造することに成功した。(圓山ほか「マイクロ空洞共振を利用した水蒸気反応方法及びそのための水蒸気改質反応装置」特願平2005-98250)これは、水蒸気とメタン分子のふく射に対する共振周波数と水素の共振周波数が異なるために、局所的な熱非平衡状態が分子内に生じ低温でも水蒸気の分解が可能となると考えられる。これまでの熱工学は、非常に高速な熱問題以外は、物質の熱力学的平衡状態を仮定しており、ふく射の空洞量子効果を非平衡反応に応用した例は上記の研究が初めてである。

2. 研究の目的

本研究は、ふく射の空洞量子効果をより効率的に活用できる機能的構造体を作成し、分子の非平衡状態を空洞内で実現し、水蒸気-メタン改質反応を低温かつ高効率で行うことを目的としている。

つまり、これまで問題だった MEMS 制作技術によるナノ構造体の制作から、容易に制作可能なセラミックスを用いた構造体を作成する。その制作には、ナノバブルのコンセプトを採用し、正確な球状のナノ構造体を作成する。この作成には、所定の大きさに調整したラテックス粒子をセラミックス粒子に懸濁させそれを乾燥焼結することによって、球状の共鳴空洞を多数有する焼結セラミックスを作成する。この場合、最適な空洞直径はメタンの共振周波数に対して約 $5.5 \mu\text{m}$ である。

機能的構造体を透過するガスは、隣り合った球形空洞との接触点の穴またはセラミックスの微細空隙を透過するため、シリコン構造体のようなガス透過用の小孔を設けずとも構造体を容易に透過する。また、この透過空間が作る微細空洞のふく射共鳴振動数はメタンや水蒸気の共振周波数と異なるためふく射との相互作用は生じない。

生成された水素の共振周波数は水蒸気やメタンの共振周波数とは著しく異なるので、熱非平衡状態が生成され、逆反応を抑えながら改質が低温・高効率で達成される可能性がある。

このような構造体を制作し、諸種の温度条件・圧力条件においてメタン・水蒸気改質実験を行い、その有効性を確認する。

さらに、実験結果を理論的に説明する非平衡状態におけるふく射と反応ガスとの関係を理論的に明らかにして、熱非平衡系の物質反応機構の解明を行う。

3. 研究の方法

これまでの研究に基づき、球形空洞内の電磁波方程式を解析し、メタン・水蒸気系の改質において、球形空洞の最適直径を検討する。このデータを基礎にして、空洞の材質、大きさを確定する。

次に、最適直径のラテックス粒子を購入し、これを懸濁したセラミックスを乾燥し還元雰囲気中で焼結する焼結炉を作成する。また、セラミックスを還元焼成するための透過ガスやガス成分をガスクロマトグラフで分析する。

作成した焼成炉を使用して諸種の条件でセラミックスナノ構造体を作成する。また、マイクロ空洞構造を大型電子顕微鏡により観察および計測する。このとき、焼成後もマイクロ空洞が適正な直径と数密度を保っているかを検証し、作成のためのパラメータを確定する。

セラミックス焼結炉を改造し、マスフローコントローラーとガスクロマトグラフを再構成してメタン改質実験装置を構築する。マイクロ構造体に高温のメタンと水蒸気を透過させて、水素の反応速度計測を行う。実験は、加熱炉の温度を調整して種々の反応温度、メタンと水蒸気のマolar分率を変化させ、さらに流量を変化させることで、反応ガスのマイクロ構造体での滞留時間を調整し、それぞれのパラメータについてデータを取得する。反応ガスの滞留時間と反応速度、環境温度の関係から、ふく射と反応分子の相互作用、熱力学的非平衡性の定量的評価などの検討を行う。上記の研究において、水素の改質効率が従来の反応層に比べて著しく向上しない場合は、その原因を理論的に検証し、将来の学術的発展を目指す。

4. 研究成果

まず球形空洞内の電磁波方程式を解析し、メタン・水蒸気系の改質において球形空洞の最適直径を検討した。このデータを基礎にし、空洞の大きさを5ミクロンと決定した。

実験的には、最適空洞径を有するセラミック構造体を製作するために、最適直径に近いラテックス粒子を購入し、これを懸濁したセラミックスを乾燥し、還元雰囲気中で焼結する焼結法を検討した。パラメトリックな試験を行うことで、ナノ機能性構造体製作の製作手順を決定した。粒子径を精密に制御したラテックス表面に原料物質を吸着させ、容器内に充填する。充填したセラミックスとラテックス粒子を乾燥させ、これを加熱炉に装着し還元生雰囲気中で高温にしてラテックス粒子を熱分解させ、真球のマイクロ・ナノ空洞群を作るとともに、粒子表面の触媒物質を球形空洞内面に付着させた。マイクロ空洞構造の観察と計測には、現在保有している大型電子顕微鏡を使用し、焼成後もマイクロ空洞が適正な直径と数密度を保っているかを検証・確認した。

改質実験では、セラミックス焼結炉を改造し、マスフローコントローラーおよびガスクロマトグラフにより構成されるメタン改質実験装置を構築した。現有の温度計測装置やコンピュータを組み合わせた自動計測システムを構築することで、パラメトリックな実験に対応できるようにした。このシステムに高温のメタンと水蒸気を透過させて、水素の反応速度計測を行った。実験では加熱炉の温度を調整して種々の反応温度、流量を変化させることで反応ガスのマイクロ構造体での滞留時間を調整し、それぞれのパラメータについてデータ取得をした。併せてこれまでに改質充填層との比較を行うために、従来型の改質充填層を制作し、マイクロ構造体の改質実験との対比実験を行った。これにより高温側では改質割合の差が顕著になることを定性的にとらえることができた。

ふく射特性の理論的研究については、マイクロ構造体がふく射特性に及ぼす影響を評価するために、物質およびマイクロ構造のサイズをパラメータとした解析を行い、広範な波長領域におけるふく射特性を評価した。得られた結果より、水素改質における最適パラメータの詳細検討を行った。

さらに改質実験結果に基づき新たなマイクロ構造体の検証とそれを用いた実験を行った。精密なマイクロ構造体の作成をめざし、コロイド結晶鋳型法と酸化チタン浸潤法を比較し、コロイド結晶鋳型法によるセラミック構造体がかつとも構造体の構造制御にふさわしいことを確認した。このマイクロ構造体を用いて、水蒸気改質実験を行い、構造体の有無の違いにより改質反応量に違いが生

じることを確認した。

また新たなマイクロ構造体として、多孔質体ではなくマイクロチャンネル形状の構造体を設計および製作した。導波管の原理により管内に存在可能な共振波長を求め、さらに希薄気体の圧力損失関係式により管の大きさを決定した。

さらに、ふく射特性の理論的研究を行った。微小空間内に生じるふく射場すなわち電磁場の共振現象を理論的に解析した。もつとも簡単な系として平行平板系を考え、球面波の多重反射過程を積分し、伝播エネルギーと温度の関係をプランクの法則で結びつけることにより共振現象およびそれによるエネルギー輸送量を導いた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

1. H. Gonome, M. Baneshi, A. Komiya and S. Maruyama, Radiative Properties of Spectral Selective Coatings Pigmented with TiO₂ Nanoparticles, Heat Transfer-Asian Research, 査読有, 2011, 印刷中.
2. M. Baneshi, S. Maruyama, and A. Komiya, The effects of TiO₂ pigmented coatings characteristics on temperature and brightness of a coated black substrate, Solar Energy, 査読有, Vol. 86, pp. 200-207, 2011.
3. M. Baneshi, S. Maruyama, A. Komiya, Comparison between aesthetic and thermal performances of copper oxide and titanium dioxide nano-particulate coatings, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 査読有, Vol.112, pp. 1197-1204, 2011.
4. 江目宏樹, メディバネシ, 小宮敦樹, 山重直, 波長選択性を有したTiO₂ナノ粒子群機能膜のふく射特性に関する研究, 査読有, Vol. 24, No. 4, pp.177-182, 2010.
5. M. Baneshi, S. Maruyama, A. Komiya, Infrared Radiative Properties of Thin Polyethylene Coating Pigmented With Titanium Dioxide Particles, Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME, 査読有, Vol.134, No. 2, p. 023306, 2010.
6. S. Maruyama, Scale Effect in Heat and Fluid Flow and Nano-and Micro-Machines, Journal of Thermal Science and Technology, 査読有, Vol. 4, No. 1, pp. 109-121, 2009.

[学会発表] (計 13 件)

1. M. Baneshi, H. Gonome, J. Okajima, S. Maruyama, Evaluation of Radiative Properties of Cr2O3:Fe2O3 Pigment Powder in Solar Spectrum Range using Experimental Diffuse Reflectivity Measurement, Eighth International Conference on Flow Dynamics, 2011. 11. 11, Sendai, Japan.
2. H. Gonome, M. Baneshi, J. Okajima, A. Komiya, S. Maruyama, The Effect of Dispersed State to Control of Radiative Properties of Coatings Pigmented with Nanoparticles, Eighth International Conference on Flow Dynamics, 2011. 11. 09, Sendai, Japan.
3. M. Baneshi, 江目宏樹, 円山重直、小宮敦樹, Heat shield performance of Fe2O3 Pigmented coatings by inverse analysis of full spectral reflectivity measurements, 第 48 回日本伝熱シンポジウム, 2011. 06. 03, 岡山.
4. H. Gonome, M. Baneshi, A. Komiya and S. Maruyama, Control of Radiative Properties of Coatings Pigmented with Fe2O3 Nanoparticles, ASME/JSME2011 8th Thermal Engineering Joint Conference, 2011年3月14日, Honolulu, Hawaii, USA.
5. M. Baneshi, S. Maruyama and A. Komiya, Spectral Radiative Properties of a Polymer Coating Containing Nano-Micro Bubbles, The Seventh International Conference on Flow Dynamics, 2010年11月2日, 仙台.
6. M. Baneshi, S. Maruyama and A. Komiya, Aesthetic and Thermal Performances of Black Cupric Oxide and Titanium Dioxide Nano-Particle Coatings, The 6th International Symposium on Radiative Transfer, 2010年6月17日, Antalya, Turkey.
7. M. Baneshi, S. Maruyama and A. Komiya, The effect of copper and copper oxide pigment particles on aesthetic and thermal characteristics of pigmented coating, 第 47 回日本伝熱シンポジウム, 2010年5月25日, 札幌.
8. S. Maruyama, Nano-Scale Radiative Heat Transfer for Large Scale Environmental Issues, Joint International Symposia on 3rd Micro & Nano Technology and Micro/Nano Scale Energy Conversion & Transport-2010, 2010年3月24日, Seoul, Korea.
9. 江目宏樹, M. Baneshi, 小宮敦樹, 円山重直, ナノ粒子群機能膜のふく射特性に関する研究, 日本機械学会東北支部第 45 期総会・講演会, 2010年3月12日, 仙台.
10. M. Baneshi, S. Maruyama, and A. Komiya, The Investigation into the Effect of Using Different Nano-micro Metallic Powders on Sunlight Reflectivity of Pigmented Coatings, The Sixth International Conference on Flow Dynamics, 2009年11月4日, 仙台.
11. 江目宏樹, M. Baneshi, 円山重直, 小宮敦樹, ナノ粒子群を用いた機能膜のふく射特性, 第 30 回日本熱物性シンポジウム, 2009年10月28日, 米沢.
12. M. Baneshi, S. Maruyama, and A. Komiya, Comparison of Spectral Radiative Properties of Different Titanium Dioxide Powders in Absorbing Host Medium, 第 49 回日本伝熱シンポジウム, 2009年6月2日, 京都.
13. 江目宏樹, 円山重直, M. Baneshi, 小宮敦樹, 波長選択性を有したナノ粒子群機能膜のふく射特性に関する研究, 第 9 回日本伝熱学会学生発表会, 2009年5月8日, 仙台.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

円山 重直 (MARUYAMA SHIGENAO)

東北大学・流体科学研究所・教授

研究者番号：80173962

(2) 研究分担者

小宮 敦樹 (KOMIYA ATSUKI)

東北大学・流体科学研究所・准教授

研究者番号：60371142

岡島 淳之介 (OKAJIMA JUNNOSUKE)

東北大学・流体科学研究所・助教

研究者番号：70610161

(3) 連携研究者

宮本 明 (MIYAMOTO AKIRA)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授

研究者番号：50093076

湯上 浩雄 (YUGAMI HIROO)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：60192803