

補助事業番号 2020M-140

補助事業名 2020年度 カーボンナノチューブ媒介による高速熱交換潜熱蓄熱材の研究開発補助事業

補助事業者名 北見工業大学 森田慎一

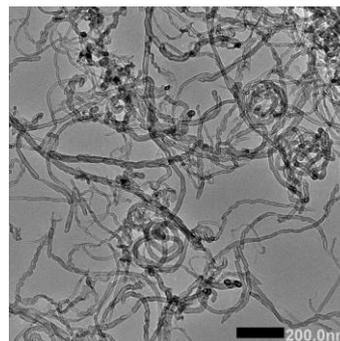
1 研究の概要

熱エネルギーは、エネルギー利用全量中の約8割という非常に大きな部分を占め、省エネルギー問題に取り組む上で重要である。中でも産業廃熱など低温度(50~100°C)熱エネルギーは、大きな温度差がとれず熱源としてそのまま利用できない上に、その多くが偏在する熱源であるため熱供給量を維持しにくい。これらの未利用低温熱エネルギーは、これらの理由から、蓄熱貯蔵して利用することが有用である。蓄熱貯蔵には、蓄熱密度の高い潜熱蓄熱が適しているが、融解潜熱蓄熱過程に長い時間を要することが実用化の大きな障害となっている。

融解潜熱蓄熱の速度を増加させることは、熱エネルギーの集積時間短縮をもたらす。これまで捨てられてきた低温度熱エネルギーの蓄熱集積による巨大熱源化を実現する技術の確立につながる。熱交換時間の短縮は、同時に損失熱量の低減をもたらすため、相乗的にエネルギー利用効率の向上をもたらす。本事業は、熱交換器改良のような外的要因ではなく、潜熱蓄熱材そのものの熱交換性能向上を実現し、これまで捨てられてきた低温熱エネルギー利用を現実のものとする究極の省エネルギー社会を目指す取り組みである。

2 研究の目的と背景

本事業の目的は、水の3千倍の超高熱伝導率を持つカーボンナノチューブ(CNT)分散系潜熱蓄熱材の融解・凝固過程の挙動を実験的に測定し、短時間で大きな熱エネルギーを貯蔵する技術を確認することにある。潜熱蓄熱材をCNT分散系構造とする方法は、自然対流を抑制する熱交換フィンや金属繊維含有による従来の方法と異なり、伝熱量の大幅な増大を期待できる。本事業の直接的な目的は、CNT分散系潜熱蓄熱材の熱伝導率分散を推算モデル式の提唱、およびCNT分散系潜熱蓄熱材の含有CNT量が融解速度に及ぼす影響の解明である。高速熱交換実現のため、カーボンナノチューブ(CNT)分散系潜熱蓄熱材を試料とし、以下を目的とする。



CNTの電子顕微鏡写真

1. 熱伝導率: CNT分散による熱伝導率の特性を明らかにすると共に、一般化する。
2. 融解速度: CNT含有量と相変化速度の関係を解明する。

3 研究内容

- (1) 熱伝導率は、製作済みの非定常細線加熱法による実験測定を行い、カーボンナノチューブ

(CNT)分散により単相物質よりも高められる割合を明らかにすると共に、推定モデル式を特定する。

(2)CNT分散潜熱蓄熱材の融解速度は、既所有の示差走査熱量計(DSC)を用いて示差走査曲線を測定し、CNT含有量と相変化速度の関係を説明する。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本事業の成果により熱交換性能の大幅向上が実現されたときの発展性は、非常に大きいと考えられる。従来の蓄熱方法では、蓄熱槽内への熱エネルギー供給は熱交換器を介して行われる。しかしながら、潜熱蓄熱材そのものの熱交換性能の飛躍的向上が実現されれば、空気などの気体熱媒流体との直接接触熱交換が可能となり、熱交換器熱抵抗ゼロでの熱利用が現実となる。すなわち、これまで考えられなかった、潜熱蓄熱エネルギーの瞬間利用が可能な機器開発につながる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

申請者らは、50~100°Cの熱エネルギーを蓄熱するためのナノサイズ懸濁液型潜熱蓄熱材の蓄放熱特性を説明する研究に取り組み成果をあげてきた。同温度帯に融点を持つパラフィン系潜熱蓄熱物質は、固相転移熱を使用することで蓄熱量を従来の約2倍(300 kJ/kg)へ高めることができ、高蓄熱密度化に有効な物質である成果を示した。同蓄熱物質の重大な問題点は、熱伝導率が低いことに起因する。潜熱蓄熱に要する時間が長い点である。潜熱蓄熱時間の短縮は、蓄熱物質の熱伝導率を高めつつ、融解層の対流を妨げない発想が必要であった。申請者らがこれまで培ってきた、ナノ粒子の安定分散技術を使い、パラフィン系蓄熱物質中に超高熱伝導率CNTをナノサイズ分散することを発案し今回の研究として実施した。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

カーボンナノチューブ(CNT)分散潜熱蓄熱材の蓄・放熱特性, 熱工学コンファレンス2020講演論文, 4pages

カーボンナノチューブ可溶化水溶液の有効熱伝導率評価, 日本機械学会北海道支部第58回講演会講演論文, 4pages

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

https://me-and-eee.er.kitami-it.ac.jp/heat_transfer_system/

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 北見工業大学工学部(キタミコウギョウダイガクコウガクブ)

住 所: 〒090-8507

北海道北見市公園町165番地

担 当 者 役職名 教授(キョウジュ)

担 当 部 署: 森田慎一(モリタシンイチ)

E - m a i l: s-morita@mail.kitami-it.ac.jp

U R L: https://me-and-eee.er.kitami-it.ac.jp/heat_transfer_system/

カーボンナノチューブ媒介による高速熱交換潜熱蓄熱材の研究開発

Research and development of high-speed heat exchange latent heat storage material mediated by carbon nanotubes

森田 慎一 (北見工大)

MORITA Shin-ichi

Div. of Mechanical and Electrical Eng., Fac. of Eng., Kitami Institute of Tech., Kitami, Hokkaido 090-8507, Japan

Key Words: Latent heat storage material, Carbon nanotube, Differential scanning calorimeter

1. 緒言

カーボンナノチューブ (CNT) の熱伝導率は、銅の値の 3.5 ~ 7.5 倍に達し、多層 CNT (MWCNT: Multi-Wall Carbon Nanotube) で 1400~3000W/(m·K)⁽¹⁾, 単層 CNT (SWCNT: Single-Wall Carbon Nanotube) ではさらに高い値⁽²⁾であることが知られている。このため、CNT 分散させる潜熱蓄熱材は、有効熱伝導率を高め、蓄熱速度を向上させる可能性を有する。本研究で用いられる CNT 分散潜熱蓄熱材は、CNT 分散により熱伝導率の増加が観察された。融解潜熱蓄熱過程では、液相対流が伝熱促進することから、CNT 分散系では対流を妨げない利点もある。本報は、相変化過程を含む昇温 (蓄熱) および降温 (放熱) 速度の CNT 含有による影響を、示差走査熱量計 (DSC) を用いて評価した結果を示すものである。

CNT	Surfactant		Tetracosane
	Nonion	Anion	
-	-	-	100
1.0	0.100	0.100	98.8
0.50	0.050	0.050	99.4
0.25	0.025	0.025	99.7
0.1	0.010	0.010	99.9

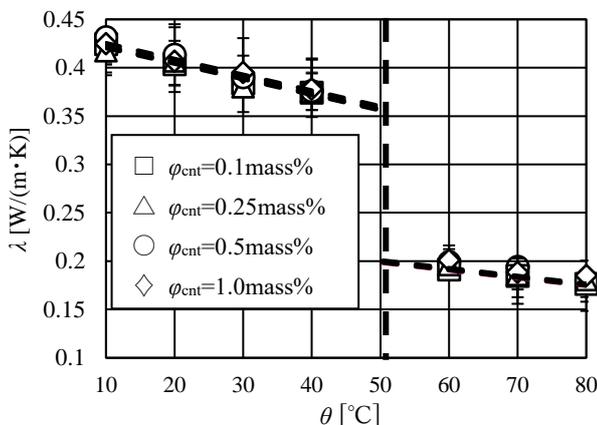


Fig.1 Variation of thermal conductivity with temperature.

2. 試料

表 1 は、供試 CNT 分散テトラコサンの組成割合を示したものである。潜熱蓄熱物質として分散媒にテトラコサン (東京化成工業㈱, Tetracosane, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{CH}_3=338.6538 \text{ g/mol}$, 純度>99%, 規格値融点 50~53.0°C, 実測融点 50.6°C) を用い

た。界面活性剤は、CNT 湿潤用に非イオン活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル (NIKKOL BT-7), CNT 分散用に陰イオン活性剤として直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (花王㈱ネオペレックス G-15) を用いた。

3. 実験装置及び方法

蓄・放熱特性の測定評価は、DSC が用いられ昇・降温速度 1, 3, 5K/min での、融点温度、比熱および潜熱量の測定結果から 3K/min における測定値により評価される。示差走査熱量の測定値は、10°C から 80°C まで昇温する潜熱蓄熱過程を経て 80°C から 10°C まで降温する潜熱放熱過程までのサイクルを 10 サイクル行った平均値を用いて評価される。

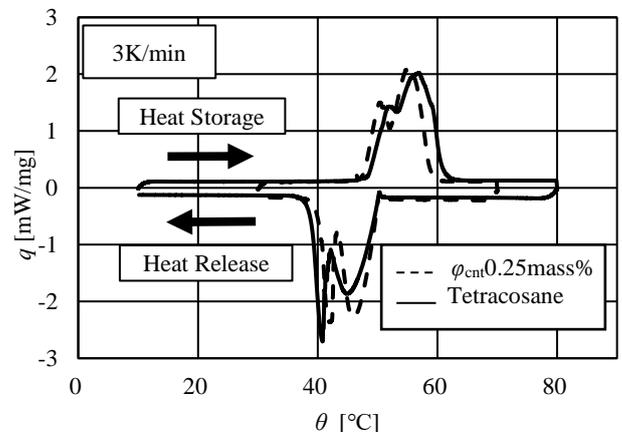


Fig.2 DSC curve of latent heat storage material.

4. 実験結果及び考察

4.1 熱伝導率の評価

図 1 は、CNT 分散テトラコサンの熱伝導率と温度の関係を示すものである。熱伝導率は、固相で高く、液相で低い。熱伝導率の測定値は、CNT 分散により、テトラコサンのみの場合よりも増加する結果を得た。Fricke 式による熱伝導率の計算値は、実験値と概ね一致し、CNT 分散テトラコサンの熱伝導率推定に有効であると考えられる。

4.2 蓄・放熱速度評価

図 2 は、テトラコサンと CNT 分散テトラコサンを昇・降温速度 3K/min で繰り返し加熱 (蓄熱) ・冷却 (放熱) したときの、示差熱量 (DSC) 曲線を 10 サイクルの平均値で示したものである。示差熱量は、テトラコサンの融点付近で示差走査熱量が急激に上昇している様子が観察され、CNT 分散テトラコサンの場合の方がテトラコサンよりも低い温度で

始まっている。

図3は、CNT含有質量割合0.25mass%のCNT含有テトラコサンの昇・降温速度3K/minにおけるDSC曲線を示している。DSC曲線には、蓄・放熱過程にそれぞれ2つのピークが存在し、それぞれテトラコサンの融解・凝固潜熱および相転移によるものである。蓄熱速度の評価は、蓄熱融解・凝固潜熱量を Q_{M1} ・ Q_{F1} 、加熱・冷却時固相転移によるものを Q_{M2} ・ Q_{F2} とし、潜熱蓄・放熱に要する時間をそれぞれ t_{M1} 、 t_{F1} として評価する。相転移および融解・凝固熱量を合計したそれぞれの総熱量は、テトラコサンで総蓄熱302.8J/g、総放熱量299.2J/gである。 $\phi_{cnt}=0.25\text{mass\%}$ のCNT分散テトラコサンの測定値は、CNT含有割合が小さいため、総蓄熱302.2J/g、総放熱量302.0J/gとほぼ同量であった。蓄熱速度 V は、DSC曲線の面積で表される蓄・放熱量を、蓄・放熱に要した時間で割る式により計算される。

$$V = \frac{Q}{t} \quad (1)$$

潜熱蓄熱時 $Q_M = Q_{M1} + Q_{M2}$, $t_M = t_{M1} + t_{M2}$
 潜熱放熱時 $Q_F = Q_{F1} + Q_{F2}$, $t_F = t_{F1} + t_{F2}$

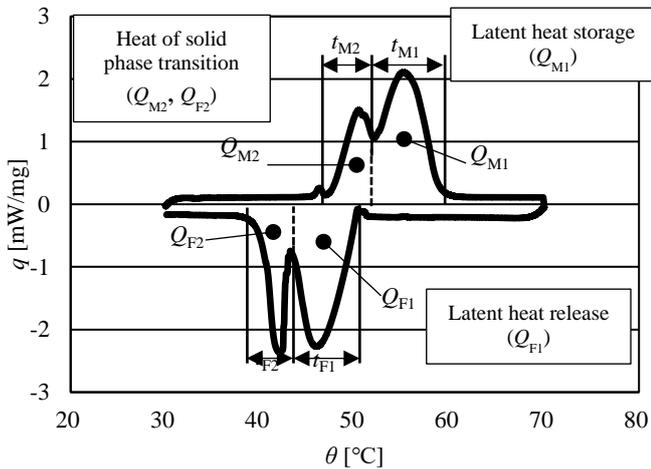


Fig.3 Storage heat and time at DSC curve.

図4は、加熱融解（潜熱蓄熱）時の蓄熱速度 $V(=Q_{M1}/t_{M1})$ とCNT組成質量割合 ϕ_{cnt} の関係を示したものである。潜熱蓄熱速度は、テトラコサンのみ($\phi_{cnt}=0\text{mass\%}$)の場合よりも、CNT分散テトラコサンがいずれのCNT組成質量割合においても高い結果が得られた。しかしながら、潜熱蓄熱速度は、CNT組成質量割合の増加と共に増大する訳でなく、 $\phi_{cnt}=0.25\text{mass\%}$ で最大値0.968J/(s·g)を示しテトラコサンの平均値0.783J/(s·g)に対して23.6%増加であった。

図5は、冷却凝固（潜熱放熱）時の蓄熱速度 $V(=Q_{F1}/t_{F1})$ とCNT組成質量割合 ϕ_{cnt} の関係を示したものである。潜熱放熱速度は、テトラコサンのみ($\phi_{cnt}=0\text{mass\%}$)の場合と比較して、CNT分散テトラコサンであっても同等の値である事が観察された。 $\phi_{cnt}=0.25\text{mass\%}$ においては、わずかな速度増加がみられ、テトラコサンの1.18J/(s·g)に対して1.70%の増加となった。

図6は、蓄熱速度 V とCNT組成質量割合 ϕ_{cnt} の関係を、加熱過程（固相転移熱+潜熱蓄熱）と冷却過程（潜熱放熱+固相転移熱）についてそれぞれ示したものである。それぞれの過程完了までの総蓄・放熱速度は、いずれもテトラコサンのみ($\phi_{cnt}=0\text{mass\%}$)の場合よりも高い値が得られた。総放熱速度は、いずれのCNT組成質量割合においても、総蓄熱速度

よりも高い結果となった。総蓄・放熱速度は、CNT組成質量割合の増加と共に単純増大せず、 $\phi_{cnt}=0.25\text{mass\%}$ で最大となる結果となった。その値は、放熱時にテトラコサンの平均0.998J/(s·g)に対して1.03J/(s·g)で3.20%増加が最大、蓄熱時でテトラコサンの0.752J/(s·g)に対して0.948J/(s·g)と26.2%もの増加が観察された。

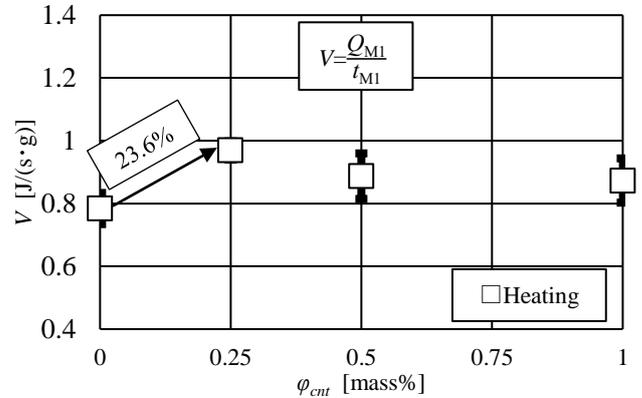


Fig.4 Relationship between heat-storage-velocity and CNT mass%.

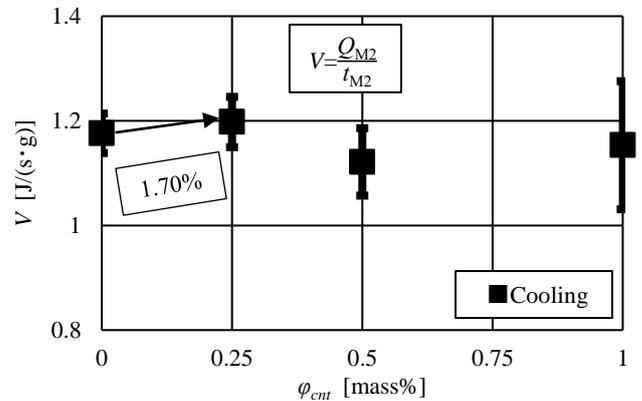


Fig.5 Variation of heat-release-velocity with CNT mass%.

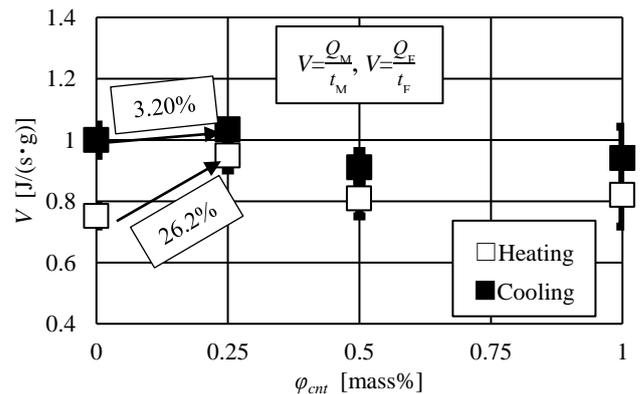


Fig.6 Relationship between total heat-storage and heat-release velocity and CNT mass%.

文献

- (1) M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, and T. Shimizu, "Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube," Phys. Rev. Lett. 95 (2005), 065502.
- (2) Q. Li, C. Liu, X. Wang, and S. Fan, "Measuring the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the Raman shift method," Nanotechnology 20 (2009), 145702.
- (3) JSME, 伝熱工学資料, 丸善, (2013).