

令和元年6月11日現在

機関番号：32601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07073

研究課題名(和文) 高汎用蓄熱熱輸送媒体としての相変化工マルシヨンの過冷却及び蓄熱特性の解明

研究課題名(英文) Supercooling and heat storage characteristics of phase change emulsion as general purpose heat storage and transfer medium

研究代表者

森本 崇志 (Morimoto, Takashi)

青山学院大学・理工学部・助手

研究者番号：30803259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、相変化物質を乳化することで微細な粒子として液中に分散させた、相変化工マルシヨンを対象とし、分散質である相変化物質の過冷却特性および、分散質の凝固を伴った熱伝達について研究を行った。実験より、界面活性剤の親油基が単結合のみで構成されている場合に、相変化物質の凝固が促されることが明らかとなった。また、相変化工マルシヨンを流動させながら冷却した場合において、分散質である相変化物質は過冷却状態を維持することが明らかとなった。分散質の凝固を伴った熱伝達率は、通常よりも最大で1.4倍まで上昇し、蓄熱熱輸送媒体としての有用性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、微細な粒子状で液中に分散した物質の過冷却という物理現象を明らかにすることができ、更には、その過冷却の抑制手法について提案することができた。さらに、液中に分散した物質が、粒子にせん断応力がかかるような流動場においても、過冷却状態を維持するという新たな知見を得ることができた。過冷却状態を維持することは、蓄熱熱輸送媒体として利用する際には欠点となるが、外的要因により過冷却状態を解除するような仕組みを考案できた場合、必要な時に熱量を取り出すことのできるパッシブなシステムを構築できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, supercooling characteristics and heat transfer characteristics with solidification of dispersoid of a phase change emulsion were studied. Phase change emulsion is a dispersion which is a phase change material is dispersed inside water as fine particle by the action of surfactant. As an experimental result, it was found that the surfactant is important for control of supercooling of the dispersoids inside the emulsion. When the lipophilic group of surfactant is consisted from single bound, solidification of phase change material was promoted. Furthermore, phase change material particles inside phase change emulsion keep supercooling state even though it flows and shear stress is applied to the particles. The heat transfer coefficient of phase change emulsion with solidification of phase change material particles became 1.4 times higher than that of without solidification. The potential of phase change emulsion as heat storage and heat transfer medium was suggested.

研究分野：熱工学

キーワード：蓄熱 固液相変化 過冷却 熱伝達 凝固

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

(1) 「相変化スラリー」と呼ばれる、融解・凝固の際に多量の潜熱を吸放熱する相変化物質を、大きさ約0.1 mmの粒子状で水中に懸濁させた熱媒体は、高蓄熱密度でありながら迅速に熱交換を行えることから、空調システム等における蓄熱熱輸送媒体に用いられている。しかし、分散した粒子が比較的大きなことから、輸送時に管路閉塞を生じることが報告されている。また、冷却時における分散相の冷却面への癒着、固液間の密度差に起因する分散質と分散媒の分離などの課題を抱えている。これらの問題点を解消する蓄熱熱輸送媒体として、相変化物質を乳化により微細な粒子状で分散させた懸濁液である、相変化エマルションが注目されている。相変化エマルション中に分散した相変化物質粒子の大きさは、約0.2 μmまで細かくできることから、上述した相変化スラリーの問題点を解消しつつ、小型デバイスへの応用も可能な、画期的な蓄熱熱輸送媒体としての利用が期待されている。

(2) 画期的な蓄熱熱輸送媒体としての利用が期待できる相変化エマルションであるが、実用化に向けた課題として、分散質である相変化物質が凝固点未満に冷却しても凝固しない、顕著な過冷却を伴うことが挙げられる。過冷却を伴う場合、相変化物質を凝固させる蓄熱運転時に過剰な冷却が必要となってしまうことから、相変化エマルションを利用したシステムの成績係数の低下につながってしまう。そのため、効果的な相変化物質の過冷却抑制手法の確立が待たれている。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、背景で述べた相変化物質の過冷却抑制手法の検討を行うため、まずは過冷却抑制を施さない場合における、相変化エマルション中の相変化物質の過冷却特性について明らかにすることを目的とした。主な検討項目は、分散させる相変化物質の種類、相変化物質粒子の粒子径、乳化に用いる界面活性剤、過冷却度、冷却時間である。

(2) 相変化エマルション中の相変化物質の過冷却特性について明らかにした後、効果的な過冷却抑制手法を確立することを目的とした。更に、過冷却抑制手法について検討を行った後、実際の機器への応用を想定し、二重管型熱交換器を用いて相変化エマルションの蓄熱特性について調査することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 相変化エマルション中の相変化物質粒子の過冷却特性について検討を行うため、試験管に充填したエマルションを所定の過冷却度、冷却時間にて冷却し、各条件で冷却されたエマルション中の相変化物質の融解に必要なエンタルピーを計測する。エンタルピー変化の計測には図1に示す熱量計を用いた。マグネットスターラーによる攪拌を行いながら、ヒーターによる加熱ができる仕組みとなっており、試験容器内に設置された2か所の熱電対で温度履歴を記録する。各条件で計測された、相変化物質の融解に必要なエンタルピーと、相変化物質が完全に凝固した場合において、全ての相変化物質を融解させるためにエンタルピー変化の割合より、過冷却を伴った場合における、相変化物質粒子への蓄熱量の割合を評価する。相変化物質粒子融解に伴うエンタルピー変化の割合の定義は式[1]に示す通りである。

$$\phi_{FR} = \frac{h'}{h} \quad [1]$$

ここで、 $\phi_{FR}$  [%]は相変化物質粒子の融解に伴うエンタルピー変化の割合、 $h'$  [J/g]は一部が凍結した相変化物質粒子を融解させるために必要なエンタルピー、 $h$  [J/g]は全ての相変化物質が凍結している場合に、相変化物質粒子を全て融解させるために必要なエンタルピーである。以降、相変化物質粒子の融解に伴うエンタルピー変化の割合 (Phase Change Enthalpy Ratio) を PCER と記述する。

(2) 相変化物質の乳化に用いる相変化物質・界面活性剤の種類を変更して、(1)で述べた実験を行う。これにより、相変化物質の種類がそれ自身の過冷却に及ぼす影響と界面活性剤が分散質である相変化物質の過冷却に及ぼす影響について検討を行う。

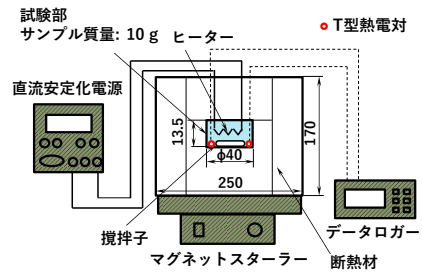


図1 熱量計。

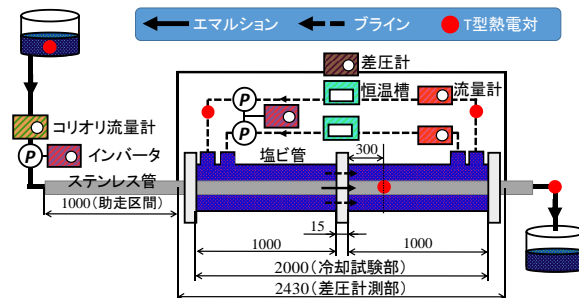


図2 二重管型熱交換器。

(3) (1),(2)の実験により、静置条件で冷却したエマルション中の相変化物質の過冷却特性を明らかにした上で、図2に示す二重管型熱交換器内にエマルションを流動させ、外部から冷却を行うことで、流動条件下におけるエマルション中の相変化物質の過冷却特性について検討を行う。試験はバッチ式で行い、冷却試験部を流れ出たエマルションを出口部のタンクに保持した後、一部をサンプリングし、サンプリングしたエマルションのPCERを図1の熱量計を用いて評価する。また、管路に埋め込まれた熱電対により、管壁温度を計測することで、相変化物質の凝固を伴った熱伝達特性の評価も同時に行う。

#### 4. 研究成果

(1) 図3に、静置条件下において、冷却時間20時間で冷却されたエマルション中の相変化物質のPCERと過冷度（相変化物質の凝固点と実際の冷却温度の差）の関係を示す。乳化に用いた界面活性剤はポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート（Tween80）であり、分散させる相変化物質は、アルカン系相変化物質である n-octadecane(C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>)および n-hexadecane(C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>)とした。図より、過冷度10 KでもPCERは0であることから、顕著な過冷却を伴いながらも、エマルション中の相変化物質のPCERは、ある過冷度を境に急激に上昇することが明らかとなった。また、分散させる相変化物質の種類でPCERが上昇する過冷度がやや異なるものの、ある過冷度でPCERが急激に上昇する傾向は一致していた。そのため、相変化物質の種類が過冷却特性に及ぼす影響は比較的小さいと思われる。続いて、図4に所定の過冷度でエマルションを冷却した際のPCERと冷却時間の関係を示す。図より、各過冷度で冷却時間に対するPCERの上昇率が異なることがわかった。また、過冷度15.0 Kにおいては、冷却時間に対するPCERの増加量は減少傾向にあることがわかった。これは、エマルション中の相変化物質粒子の大きさは均一ではなく、分布を持つため、比較的凍結しやすい粒子径の大きな相変化物質粒子が優先的に凍結し、凍結しにくい相変化物質粒子は過冷度15.0 Kの条件では核生成頻度が小さく、凍結しなかったためではないかと考えられる。図5に粒子径を変更した場合における、PCERと冷却時間の関係を示す。図より、粒子径が大きくなった場合に、粒子径が小さかった場合には凍結しなかった温度において、PCERが増加することが確認された。これは、各粒子の径が大きくなると共に粒子の体積が増加し、核生成のなされる箇所が増加したためだと考えられる。しかしながら、粒子径にして10倍の違いがありながら、過冷度にして、0.5 K程の差に留まることがわかった。図3, 4, 5の結果より、エマルション中の相変化物質の凍結に及ぼす影響は、冷却時間、粒子径よりも過冷度が大きいことが明らかとなった。

(2) 図6に、乳化に用いる界面活性剤の種類を変更した際の、PCERと過冷度の関係を示す。用いた界面活性剤は、Tween 80、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート（Tween 60）およびポリビニルアルコール(PVA)の3種類である。それぞれの主な構造の違いは、Tween80が親油基に二重結合を有しているのに対し、Tween 60およびPVAは親油基が単結合で構成されている点である。図より、Tween 80を用いて生成されたエマルションのPCERが、ある過冷度を境に急激に上昇するのに対し、Tween60およびPVAを用いて生成されたエマルション中のPCERは、一度ある割合まで上昇した後、一定値をとり、再度ある過冷度に達した時、1に達することがわかった。PCERが2回に分かれて上昇

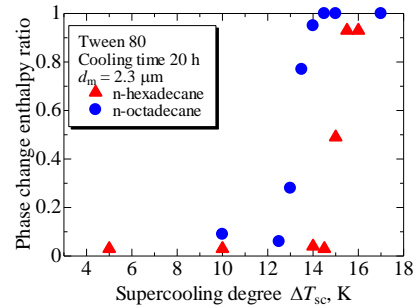


図3 PCERと過冷度の関係。

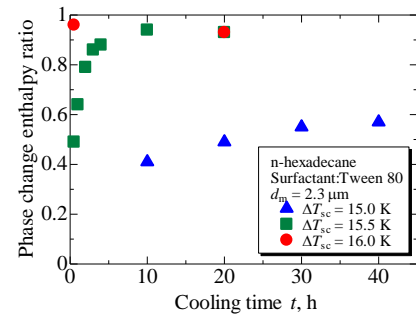


図4 PCERと冷却時間の関係。

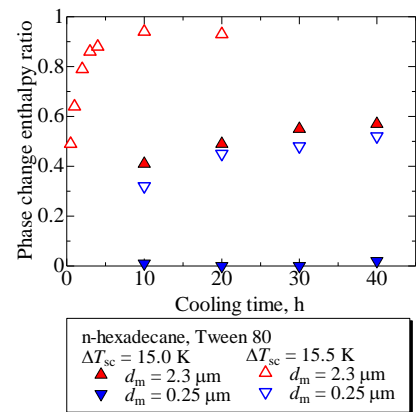


図5 PCERと冷却時間の関係。

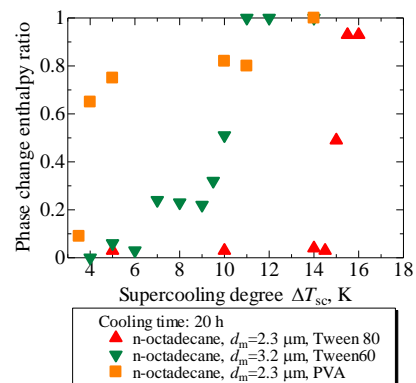


図6 PCERと過冷度の関係。  
(界面活性剤を変更した場合)

した要因は、固体から固体への構造相転移が生じたためではないかと考えられる。PVA を乳化剤として用いた場合には、過冷度 4 K で PCER が 70 % に達することが明らかとなり、界面活性剤が相変化物質粒子の核生成に及ぼす影響が顕著であることがわかった。従来の研究より、分散質の構造と似た構造を有する親油基を持つ乳化剤を用いた場合に、親油基が分散質の鋳型として機能し、凝固を促すと報告がある。PVA の親油基は単結合のみで構成されており、実験に用いた相変化物質も単結合のみの構造であることから、凝固が促されたのではないかと考えられる。Tween60 も同様に、親油基が単結合のみで構成されているが、PVA に比べ、PCER の増加割合が小さかった要因としては、親油基の鎖状構造の長さが影響しているのではないかと考えられる。

(3) 図 7 に、二重管型熱交換器を用いて相変化エマルジョンを冷却した時の、冷却温度と相変化物質粒子の融解に伴うエンタルピー変化の割合の関係を示す。実験には Tween80 または Tween60 を用いて乳化したエマルジョンを用いた。

図より、流動条件下においても、冷却温度に対する融解に伴うエンタルピー変化の割合は静置条件下とほとんど同様となることがわかった。一般に、過冷却状態にある液体に衝撃等の外的要因が加わると、過冷却解消しやすいことが知られている。相変化エマルジョンが流動している状態においては、分散質である相変化物質粒子にせん断応力が負荷されているため、過冷却解消のきっかけとなることが考えられたが、静置条件下での冷却と比較して、大きな差異が認められなかった。したがって、実験で対象とした流速範囲内において、流動に伴うせん断が相変化物質の過冷却に及ぼす影響は比較的小さいと考えられる。そのため、実用化に向けては、別の方法により、相変化物質の過冷却を制御する必要があり、核生成促進効果を有する界面活性剤の使用等があげられる。流動している状態において、過冷却状態が維持されることは、成績係数の低下の観点から、蓄熱熱輸送媒体としての実用上好ましくない。しかしながら、流動状態においても過冷却を維持することは、別の用途での応用が考えられ、電場の付与といった外的な要因により、相変化物質の過冷却を制御することが可能となれば、必要な時に熱量を取り出せるパッシブなシステムを構築することができる。

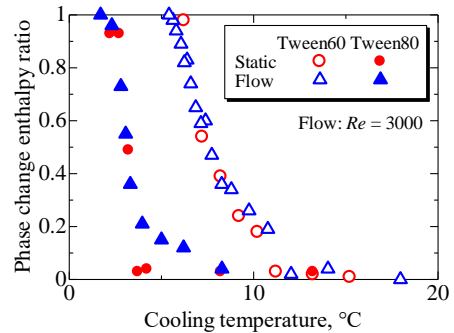


図 7 PCER と冷却温度の関係。

(4) 図 8 に二重管型熱交換器を用いて相変化エマルジョンを冷却した際の冷却距離と熱伝達率の関係を示す。なお、冷却距離ごとの融解に伴うエンタルピー変化の割合の推移を同時に示している。図より、PCER が増加していない領域において、熱伝達率は円管内における熱伝達の経験式の値と良好な一致を示しているのに対し、PCER が増加している領域においては、熱伝達率が増加し、最大で 1.4 倍まで上昇することがわかった。また、これらの傾向は、Tween80 または Tween60 を用いて生成されたエマルジョンともに同様であった。そのため、核生成促進効果を有する界面活性剤を用いた場合でも、相変化物質粒子の凝固により、温度境界層を薄くする効果が得られたことが考えられる。相変化物質粒子が凝固する場合において、熱伝達率が向上することで、蓄熱過程を迅速に行えるため、実用面では非常に有益である。

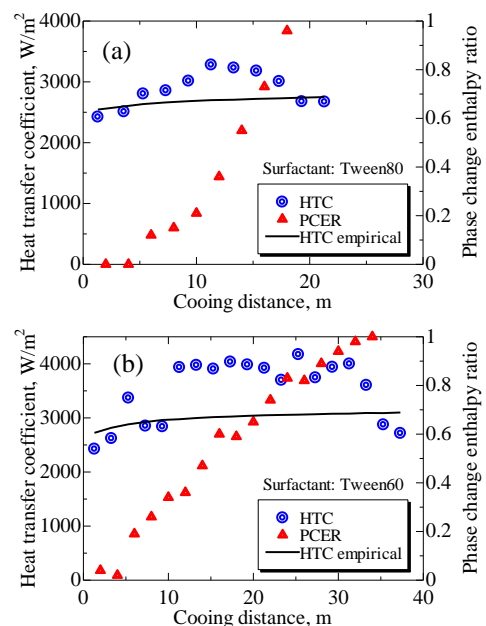


図 8 冷却距離と熱伝達率および PCER の関係。(a) Tween80 (b) Tween60

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

T. Morimoto, K. Saegusa, Y. Kawana, H. Kumano, Supercooling characteristics of phase change material particles inside a phase change emulsion, International Journal of Refrigeration, Vol. 99, pp.1-7, 2019.

[学会発表] (計 3 件)

- ①鈴木 海, 森本 崇志, 熊野 寛之, "二重管型熱交換器を用いた相変化エマルジョンの凝固熱伝達特性の評価", 第 8 回潜熱工学シンポジウム講演論文集, pp. 7, 2018・12
- ②T. Morimoto, K. Suzuki, H. Kumano, "Solidification heat transfer characteristics of

phase change emulsion in turbulent flow region”, 16<sup>th</sup> International Heat Transfer Conference, Beijing, China, 2018・8, IHTC16-23186

③T. Morimoto, Y. Kawana, H. Kumano, “Study on supercooling characteristics of phase change material particles inside a phase change emulsion”, Proceedings of the 9<sup>th</sup> Asian Conference on Refrigeration and Air-conditioning, Sapporo, Japan, 2018・6, ACRA2018-2237

[その他]

ホームページ等

<http://www.me.aoyama.ac.jp/~kumano/>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。