

令和 2 年 5 月 21 日現在

機関番号：32601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06179

研究課題名(和文) ナノ粒子の固液相変化特性の解明と革新的潜熱蓄熱材料の創生

研究課題名(英文) Elucidation of solid-liquid phase change characteristics of nanoparticles and creation of innovative latent heat storage material

研究代表者

麓 耕二 (Fumoto, Koji)

青山学院大学・理工学部・教授

研究者番号：50259785

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：熱エネルギー貯蔵技術は、「時空を超えた熱利用技術」と称され、学術的基礎研究ならびに実用的応用研究が精力的に進められてきた。本研究では、潜熱蓄熱機能を有する機能性流体の創成を目的として、相変化ナノエマルジョンの生成とその固液相変化特性を明らかにした。具体的には、相変化ナノエマルジョンの生成方法の確率、および凝固過程で見られる過冷却状態を抑制するための異種材料のドーピング効果を明らかにした。さらに過冷却抑制効果を有するナノエマルジョンの安定性について評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

蓄熱技術の意義および役割には、熱エネルギー需給の時間的アンバランスの解消、空間的ギャップの解消などがある。本研究が取り組んだ相変化ナノエマルジョンの創成とそれを混濁した機能性流体は、高い熱輸送効率を実現するのみならず、従来型蓄熱技術の改善を含む新規蓄熱技術の創生が期待される。さらに今後、熱エネルギーの有効利用のための革新的熱交換器を含む各種熱輸送デバイスの小型化および高性能化を実現するための重要な基盤技術となる。

研究成果の概要(英文)：Thermal energy storage technology has been called "heat utilization technology that transcends space-time", and academic basic research and practical application research have been vigorously pursued. In this study, the generation of phase change nanoemulsions and their solid-liquid phase change characteristics were clarified for the purpose of creating functional fluids with latent heat storage functions. Specifically, the probability of the generation method of phase change nanoemulsions and the doping effect of heterogeneous materials to suppress the supercooled state seen in the solidification process were clarified. In addition, the stability of the nanoemulsions with supercooling suppression effect was evaluated.

研究分野：熱工学

キーワード：蓄熱剤 ナノエマルジョン 相変化

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

これまでナノテクノロジー分野において、ナノ構造体の形成、物性解明、さらに機能発現に関する研究は、着実な進展を見せており、工学的な応用を図ろうとする気運が高まっている。これらの機能は電子情報・通信分野のみならず、環境・エネルギー分野、ライフサイエンス分野における機器やデバイスに大きなイノベーションをもたらす可能性を秘めている。しかしながら、ナノ構造体の工学的・産業的応用は大きな期待を受けながら、十分にその高いポテンシャルを具体的に提示できていないとは言い難い。

以上のような背景を踏まえて研究代表者は、科研費【基盤研究(C)2012-2014】により、ナノ粒子の相変化現象を利用した機能材料の創成に取り組んだ。具体的には、O/W型ナノエマルジョンを対象として、その溶質であるナノ粒子の固液相変化現象を利用した機能性潜熱蓄熱材の開発を行った。これまでアルカン系材料を用いた相変化ナノエマルジョンの生成を行い、従来型潜熱蓄熱材に比べて長期安定性、低粘度、および高い流動性を有し、ナノ粒子の相変化によって蓄熱機能を有する、極めて優れた潜熱蓄熱媒体を開発することに成功した。

一方、体系的な研究を続ける中で、以下に示す解決すべき課題が明らかになった。

- ◎ ナノ粒子の相変化特性の把握と表面物理に関する理解
- ◎ ナノ粒子の凝固過程における高い過冷却状態の存在とその抑制・制御手法の確立
- ◎ 工業的・産業的応用を踏まえた伝熱工学的検討の必要性

なお、ナノエマルジョンに関しては、これまで化学工学系分野において、その生成方法、安定性等に関する研究が数多く報告されている。しかしながらナノエマルジョン中に混濁されたナノ粒子の固液相変化現象に着目し、その表面物理及び物性測定の見点から取り扱った報告事例は極めて少ない。またナノ粒子の相変化に伴う潜熱を利用し、蓄熱機能を有する新たな機能性ナノ流体の開発を目的とした研究も僅少である。

2. 研究の目的

本研究はナノ粒子の固液相変化現象に着目し、ナノ領域における超微細物質の相界面特性の解明とナノ物質による熱エネルギー貯蔵機能創発の可能性を探る。具体的には、相変化ナノエマルジョンの相変化に伴う粒子界面の基礎学理に着目し、ナノ粒子の固液相変化特性を明らかにすることを目的としている。これにより熱エネルギー利用の高効率化に寄与し、例えば、モビリティ・サーマルマネージメントに必要な革新的潜熱蓄熱材料の創生を行う。

3. 研究の方法

本研究の主たる目的であるナノエマルジョンの表面物理を含む相変化特性の把握及びナノ粒子の相変化制御技術の確立をマテリアリティ(重要課題)と位置づけ、その解決にチャレンジするため研究期間(3年)においては、特に以下の項目について重点的に研究を進める。

(1) ナノエマルジョンの相変化特性と表面物理の把握。(2) ナノ粒子の固液相変化制御手法の確立。(3) マイクロ蓄熱システムの開発。

4. 研究成果

研究成果の一部として、()ナノエマルジョン中の固液相変化制御手法および()マイクロ蓄熱システムの開発を目的とした直管流路を用いた熱交換研究の結果を示す。

()

本研究では、ナノエマルジョンの自発的な過冷却現象の抑制を目指し、異種物質の添加による影響を検討した。特にナノエマルジョンの過冷却度と与える分散相濃度および界面活性剤濃度などの影響を明らかにした。加えて、過冷却現象の抑制に向け、効果が期待される物質を選定し諸特性を示し、選定した異種物質がナノエマルジョンの物性値および過冷却度と与える影響を調査した。以下に成果の概略を示す。

ナノエマルジョンの相変化(融解・凝固)特性を評価するための装置は昇温・恒温速度が制御可能な恒温槽、サンプルホルダー、シース型熱電対、データロガーから構成されており、周期的な温度変化をバルク状態の試料に与え、その際の温度変化をデータロガーで測定および整理することで相変化特性の評価を行った。測定条件は、サンプル封入量が40[g]、サンプリング周期は10[s]とした。熱サイクルパターンは冷却過程、定常過程、加熱過程から構成され、温度変化に要する時間は90[分]となっている。熱サイクルパターンおよび蒸留水を使用した際の温度履歴を図1に示す。なお、試料内の温度は、3本の熱電対の平均値を使用しており、事前の検定から、熱電対の測定精度が0.5℃以内であることを確認している。

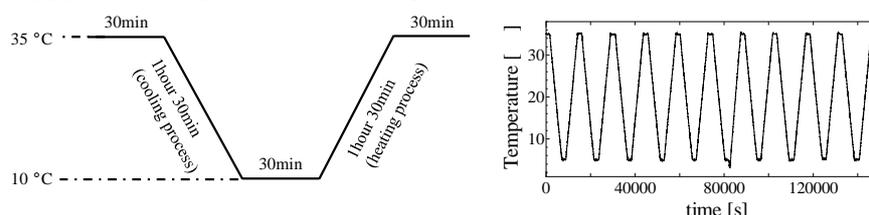


図1 熱サイクルパターンおよび蒸留水による測定結果(右)

次に異種物質の添加を伴わないナノエマルジョンの過冷却度について述べる。図 2 は分散相濃度が過冷却度に与える影響を示しており、すべての試料で界面活性剤濃度は 8 wt% で一定としている。図からナノエマルジョンが大幅な過冷却現象を生じることが示され、過冷却度は分散相濃度の増加に伴い減少することが分かる。これは分散相濃度の増加に伴い、ナノエマルジョン中の分散粒子径は拡大し、粒子数は減少すると考えられる。このことにより、各分散粒子において体積および分子量は増加しており、固体結晶構造を持ったクラスターの発生頻度が上昇することから、過冷却度が減少したと考えられる。

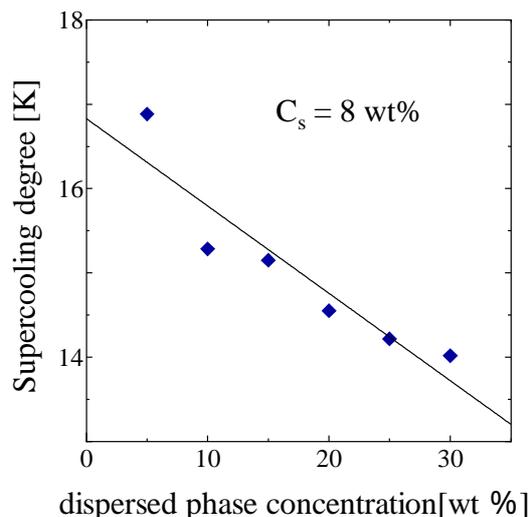


図 2 分散相濃度が過冷却度に与える影響
(分散相濃度：5 - 30 [wt%]，界面活性剤濃度：8 [wt%])

本研究では過冷却抑制効果が期待できる異種物質として酸化アルミニウム、1-オクタデカノール、およびパラフィンを選定した。1-オクタデカノールおよびパラフィンは分散相であるオクタデカンに比べ、高い融点を持つ物質であり、分散相内で凝固することにより、不均一核生成による結晶化を誘起する働きを持つと考えられる。また、酸化アルミニウムには過冷却抑制効果のほか、ナノ流体と同様に前章で述べたナノエマルジョンの熱伝導率の低下を改善することが可能であると考えられる。表 1 に 1-オクタデカノールおよびパラフィンの諸特性を示す。なお、酸化アルミニウムは前章でナノ流体に使用したものと同一のものである。異種物質はナノエマルジョンの生成に際し、事前に分散相であるオクタデカンに添加し、予混合を行った。

表 1 異種物質の諸特性

Product	1-Octadecanol	Paraffin
Melting Point []	57 - 60	58 - 60
Water solubility	insoluble	insoluble

図 3 に添加物濃度と過冷却度の関係を示す。なお、前述した 1-オクタデカノールを添加した試料のように、冷却過程において二か所で分散相の凝固に伴う温度履歴の変化が見られた場合、より高温のものを過冷却解除温度として扱った。酸化アルミニウムを添加した試料では、添加した濃度によらず過冷却度がほぼ一定の値を示しており、十分な過冷却抑制効果が示されなかった。一方、パラフィンを添加した場合には、濃度の上昇に伴い過冷却度は減少し、概ね比例関係にある。なお、パラフィンを添加した試料では、添加しなかった試料に比べ過冷却度が最大で 50% 程度減少することが示された。1-オクタデカノールを添加した試料では、1, 3 wt% においては、大幅な変化は見られなかったものの、5 wt% を添加した試料ではすべての添加材の中で最も大幅な過冷却抑制効果を示しており、過冷却度は 3 K 程度に抑えられている。これは添加濃度の増加により分散相内に含まれる 1-オクタデカノールの割合が上昇し、不均一核生成による結晶化が促進されたためだと考えられる。

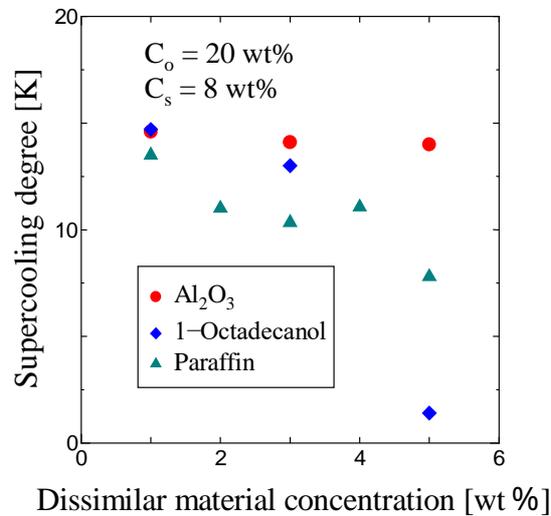


図3 異種物質の添加による過冷却抑制効果

()

相変化ナノエマルションの流動特性および強制対流熱伝達特性を明らかにするため、微小な内径を持つ銅管により構成された実験装置を作製し、各種実験を実施した。本実験で使用した実験装置の概略を図4に示す。実験装置はリザーバタンク、熱交換部、デジタル差圧計(testo, testo510)、銅管、ポンプ(イワキ、ギヤポンプ)、インバーター、コリオリ式流量センサ(キーエンス)、試験区間熱交換部から構成されている。助走区間および試験区間には、銅管(内径: 3 [mm], 肉厚: 0.5 [mm])を使用し、助走区間は充分発達した流れとするため450 mmとした。また、試験区間長さは600 mmであり、試験区間両端には圧力損失測定用の圧力孔が設けられており、デジタル差圧計が取り付けられている。試験流体の流量は流路に取り付けたバルブおよびインバーターにより調節を行う。試験流体の温度は、助走区間入り口および試験区間出口に設置したK型熱電対(素線径: 0.32 [mm])により測定を行った。助走区間入り口での試験流体の温度は、助走区間上流に設けた熱交換部により所定の温度に保たれており、熱損失を軽減するため、流路は断熱材で覆われている。

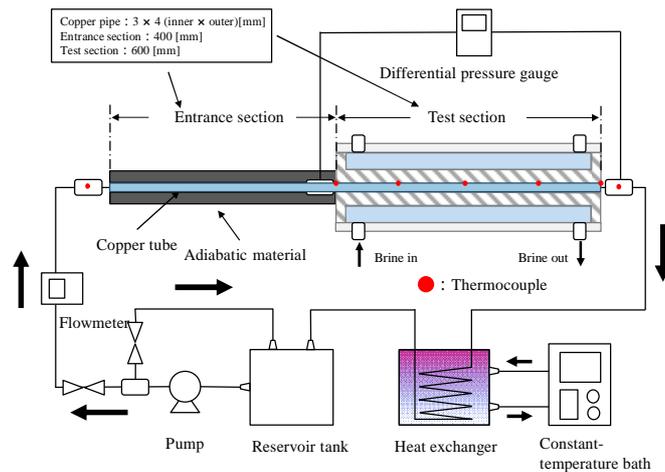


図4 実験装置概略図

次に分散相であるオクタデカンの融解挙動を伴う相変化領域における実験結果を図5に示す。実験条件は、試験区間入り口におけるナノエマルションの温度を20°Cまたは25°Cとし、試験区間においてはブラインの流入部温度が30°Cから45°Cの加熱条件としている。ナノエマルションの相変化領域におけるヌッセルト数は、非相変化領域に比べ大幅に高い値を示しており、熱伝達が促進されていることを表している。相変化領域において熱伝達性能が向上した要因としては、微粒子による局所的な攪乱作用に加え、分散相の融解に伴い見かけの比熱が上昇したためだと考えられる。

図6に分散相濃度が5および10wt%のナノエマルションの相変化領域におけるレイノルズ数とヌッセルト数の関係を示す。実験条件は、試験区間入り口におけるナノエマルションの温度を20°Cまたは25°Cとし、試験区間においてはブラインの流入部温度が30°Cから45°Cの加熱条件としている。図で示されるように、試験流体にナノエマルションを使用した際には、分散相濃度の

上昇に伴い、より高いヌッセルト数を示しており、熱伝達が促進されることを表している。この要因としては、分散相濃度の増加に伴い、融解潜熱の影響による見かけの比熱が上昇し、試験区間における試験流体の吸熱量が増大したためだと考えられる。

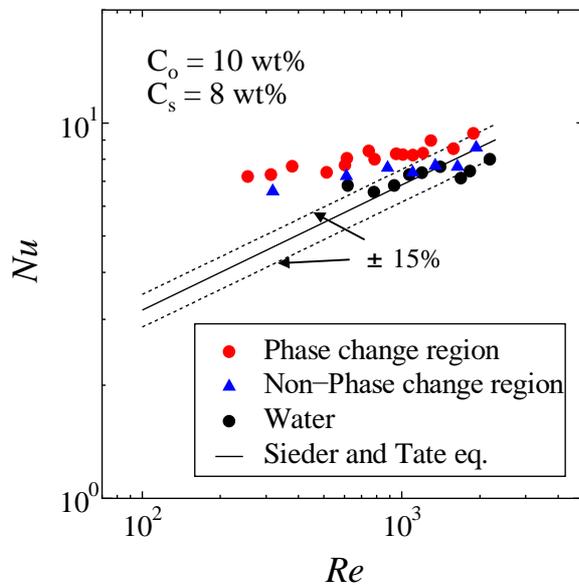


図5 相変化領域におけるナノエマルジョンの熱伝達特性

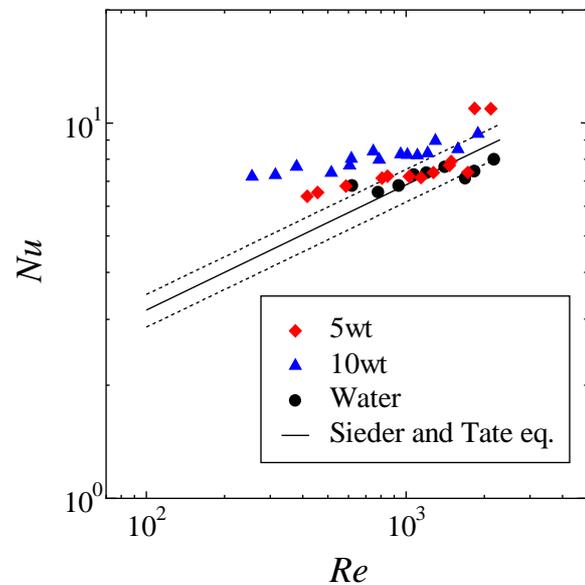


図6 分散相濃度が熱伝達特性に与える影響 (相変化領域)

相変化ナノエマルジョンの実用化に向けて課題となる、過冷却現象の発生とその抑制について検討を行った。ナノエマルジョンの分散相中に異種物質を添加することによる過冷却現象の抑制効果を実験的に調査した結果の一部を以下に示す。

- (1) ナノエマルジョンの過冷却度は分散相濃度を一定とした場合、界面活性剤濃度の増加に伴い上昇傾向を示す。
- (2) ナノエマルジョンの過冷却度は界面活性剤濃度を一定とした場合、分散相濃度の増加に伴い減少傾向を示す。
- (3) 1-オクタデカノールおよびパラフィンを添加した試料では、添加濃度に応じてナノエマルジョンの過冷却を抑制する効果が見られた。

さらに細い内径を持つ配管を使用した実験装置を作成し、ナノエマルジョンの流動特性および熱伝達特性を実験的に調査した結果の一部を以下に示す。

- (1) ナノエマルジョンは粘性が高いことから、水に比べ圧力損失が大きく、分散相濃度の上昇により、この傾向は顕著になる。
- (2) ナノエマルジョンの管摩擦係数は水に比べて低く、これはナノエマルジョン中の界面活性剤がミセル構造を形成したことで、壁面近傍での乱れが抑制されたためだと考えられる。
- (3) 分散相濃度が 15 wt% のナノエマルジョンは、必ず速度とずり応力の関係から、ビンガム流体または擬塑性流体のような流動特性を持つことが示された。
- (4) ナノエマルジョンは、分散相であるオクタデカンの融解挙動によらず、ベース流体に比べ高い熱伝達性能を示した。また、相変化領域における実験結果は融解潜熱の影響により、非相変化領域に比べ、高い値を示した。
- (5) ナノエマルジョンの熱伝達特性は分散相濃度の上昇に伴い、増大する傾向を示した。

本研究で得られた成果は、例えば、モビリティ・サーマルマネジメント等に必要革新的な潜熱蓄熱材料の創生など、熱エネルギー利用の高効率化に大きく寄与することが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Inamura Takao, Endo Sosuke, Okabe Takahiro, Fumoto Koji	4. 巻 99
2. 論文標題 Characteristics of liquid upwash formed on a splash plate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 International Journal of Multiphase Flow	6. 最初と最後の頁 446 ~ 453
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2017.11.011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Goto Takeshi, Tanabe Tsubasa, Inamura Takao, Shirota Minori, Fumoto Koji, Saito Yoshiaki, Fukuda Wakako, Fukuda Ikuo, Daitoku Kazuyuki, Minakawa Masahito	4. 巻 33
2. 論文標題 Effect of inflow cannula side-hole number on drainage flow characteristics: flow dynamic analysis using numerical simulation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Perfusion	6. 最初と最後の頁 649 ~ 655
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1177/0267659118782246	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhu Shilei, Nguyen Mai Thanh, Fumoto Koji, Kanie Kiyoshi, Muramatsu Atsushi, Yonezawa Tetsu	4. 巻 1
2. 論文標題 Sn Nanoparticles Confined in Porous Silica Spheres for Enhanced Thermal Cyclic Stability	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 4073 ~ 4082
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/acsanm.8b00698	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 T. Inamura, S. Endo, T. Okabe, K. Fumoto	4. 巻 99
2. 論文標題 Characteristics of liquid upwash formed on a splash plate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 International Journal of Multiphase Flow	6. 最初と最後の頁 446-453
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2017.11.011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 麓耕二	4. 巻 43
2. 論文標題 熱エネルギーの貯蔵技術	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 太陽エネルギー学会誌	6. 最初と最後の頁 3 - 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 相沢涼太, 石井慶子, 麓耕二
2. 発表標題 閉ループ流路における感温磁性流体の熱輸送特性に関する研究
3. 学会等名 第55回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 麓耕二
2. 発表標題 狭隘空間用熱交換技術に関する基礎的研究
3. 学会等名 日本冷凍空調学会調査研究プロジェクト「環境変化に対応するために先進熱交換技術に関する調査研究」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Sasa, K. Fumoto, T. Okabe, R. Savino, T. Inamura, M. Shirota,
2. 発表標題 Heat transfer performance of the open-loop micro pulsating heat pipe with self-rewetting fluids,
3. 学会等名 Proceedings of 19th International Heat Pipe Conference and 13th International Heat Pipe Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 麓耕二
2. 発表標題 医療工学分野における熱交換技術の重要性
3. 学会等名 2018年度日本冷凍空調学会年次大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 相沢涼太, 石井慶子, 麓耕二
2. 発表標題 感温磁性流体マイクロカプセルの合成と流れ場可視化
3. 学会等名 2018熱工学コンファレンス
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Goto, T. Tanabe, T. Inamura, M. Shirota, K. Fumoto, Y. Saito, W. Fukuda, I. Fukuda, K. Daitoku, M. Minakawa
2. 発表標題 Effect of inflow cannulas side-hole number on drainage flow characteristics: flow dynamic analysis using numerical simulation
3. 学会等名 44th annual congress of the European society for artificial organs
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 N. Katagata, T. Sakaki, T. Okabe, T. Inamura, K. Fumoto, M. Shirota
2. 発表標題 Effect of prefilmer edge thickness on spray characteristics in prefilming airblast atomizer
3. 学会等名 19th annual conference on Liquid Atomization and Spray System - Asia
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Kudo, T. Okabe, K. Fumoto, J. Okajima, T. Fujimura, M. Shirota, T. Inamura
2. 発表標題 Non-inversive detection of skin tumor by thermal conductivity measurement: experiments on a skin mimicking phantom
3. 学会等名 14th International Conference on Flow Dynamics
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Sasa, K. Fumoto, T. Okabe, R. Savino, T. Inamura, M. Shirota
2. 発表標題 Heat transfer characteristics of micro pulsating heat pipe using self-rewetting fluid
3. 学会等名 14th International Conference on Flow Dynamics
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考