

機関番号：13601
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20560185
 研究課題名（和文） カーボンナノファイバー混合水の凍結促進効果を用いた氷蓄熱システムの高効率化
 研究課題名（英文） Improvement of Ice Storage Efficiency Utilizing Ice Formation Characteristics of Carbon Nano-Fiber Mixed Water
 研究代表者
 平田 哲夫（HIRATA TETSUO）
 信州大学・工学部・教授
 研究者番号：40126701

研究成果の概要（和文）：

一般的に、冷却面に生成した氷層が厚くなると、氷自身の熱抵抗により氷の成長速度が小さくなる。そこで水に熱伝導性がよいカーボンナノファイバー（CNF）を混合させ製氷することで、製氷量を増加させる研究を行った。一方、融解時においては、CNF混合氷を融解してできるCNF混合水は、真水と比べて粘性が異なるため、その融解特性を研究した。その結果、CNF混合水を氷蓄熱システムに用いるときには、最適なCNF濃度が存在することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

It is known that ice growth rate formed on cold surface decreases with ice growth because of thermal resistance of ice itself. A carbon nano-fiber (CNF), whose thermal conductivity is high, is used to improve the thermal resistance. Ice formation characteristics of CNF mixed water have been examined. On the other hand, when CNF mixed ice melts, convection heat transfer is dominant. Then, viscosity of CNF mixed water is different from that of pure water. So, melting characteristics of CNF mixed water has been examined. As a result, it has been found that an optimum value of CNF concentration exists for an ice storage system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：伝導，凍結，ナノファイバー

1. 研究開始当初の背景

一般的に、水の凍結現象においては、冷却面に生成した凍結層が熱抵抗となるため、製氷量が時間とともに低下してしまう。氷蓄熱システムにおいては、製氷速度を増加させることは蓄熱時間の短縮になり、システムの効率改善となる。

このような中、近年、新材料として熱伝導率が銅の約5倍の値を有するというカーボンナノファイバー（CNF）が注目を集め、鋼材

を始めとする工業材料の特性改善に実用化されてきている。このCNFを水に混合させて凍結することにより、高い熱伝導率を有する凍結層を生成することができ、凍結促進が実現できるとの着想に至った。

CNFは直径150nm長さ0.01～0.02mmの超微細繊維で、熱伝導率が2000W/mK程度であり、氷の約1000倍の値を有するため、微量の混合によりその効果が期待できる。

国内外の凍結促進に関する研究において

は、冷却面にフィンを設置する方法や水中に金属コイルを混入する方法などが報告されているのみであり、本研究のような超微細なナノファイバーを用いた研究はこれまで報告されていない。

2. 研究の目的

本研究は、水に CNF を混合し、それを凍らせることにより、見かけの熱伝導率の高い凍結層を生成して、時間当たりの凍結量を増加させ、氷蓄熱システムの効率改善に寄与することを目的としている。そのために、以下の3つの研究課題を設けた。

(1) CNF 混合氷の熱伝導率の測定

ナノファイバー混合氷の熱移動特性を明らかにするためには、CNF 混合氷の熱伝導率を明らかにする必要がある。

(2) CNF 混合水の凍結掃き出し現象の解明

微粒子を含む水を凍結した場合、微粒子が凍結層から掃き出される現象がこれまでの研究で報告されており、ナノファイバー混合水の凍結に及ぼす掃き出し現象の影響について明らかにする。

(3) CNF 混合氷の融解現象の解明

氷蓄熱システムでは、冷熱を取り出すときは氷を融解させるので、ナノファイバー混合氷の融解特性を明らかにする。

3. 研究の方法

研究目的で設定した3つの課題について、それぞれ実験的に研究した。

(1) CNF 混合氷の熱伝導率の測定

大きさ $100 \times 100 \times 10 \text{mm}$ の CNF 混合氷を10枚作成し、それを積層して試料氷とした。CNF 濃度が $C_0=1, 2, 5 \text{wt\%}$ における熱伝導率をクリスチャー法により測定した。

(2) CNF 混合水の凍結掃き出し現象の解明

図1に示すように、CNF 混合水を充填した長さ 60, 90, 120mm の円筒試験容器を $T_f=0^\circ\text{C}$ に制御された恒温室内に設置し、全体を 0°C に冷却した。その後、試験容器の一つの端面を $T_w=-30 \sim -5^\circ\text{C}$ の範囲で冷却して凍結させた。ここで用いた CNF 混合水の濃度範囲は、 $C_0=0.86 \sim 2.53 \text{wt\%}$ である。

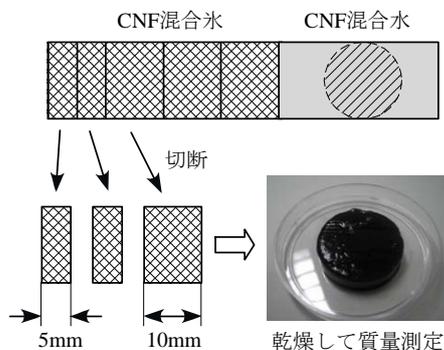


図1 凍結層の CNF 濃度測定法

凍結実験終了後、凍結層を試験容器から取り出し、図のように、 $5 \sim 10 \text{mm}$ 間隔に切断し、乾燥後にその CNF 質量を測定して切断区間の平均濃度 C_i を測定した。

(3) CNF 混合氷の融解現象の解明

図2に示す矩形容器 ($100 \times 100 \times 50 \text{mm}$) に CNF 混合氷を充填し、垂直壁の一面を $T_c=0^\circ\text{C}$ に保ち、他の面を $T_H=20^\circ\text{C}$ または 30°C に加熱して融解実験を行った。ここで用いた CNF 混合氷の濃度は $C_0=0.15 \sim 4.4 \text{wt\%}$ である。CNF 濃度や加熱温度を変化させ、それらが融解量に及ぼす影響を調べた。

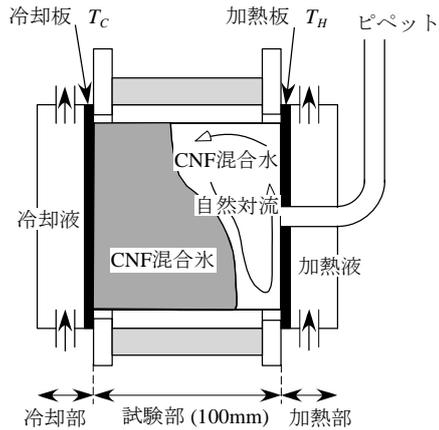


図2 融解実験装置

4. 研究成果

(1) CNF 混合氷の熱伝導率の測定

図3は、氷の温度が $T_i=-11.5^\circ\text{C}$ における実測値であり、CNF 混合氷の熱伝導率 λ_i は図中の式で表されることを明らかにした。ここに、実験式の相関係数は $R=0.91687$ であり、適用範囲は $0 < C_i < 5.6 \text{wt\%}$ である。

図より、CNF を僅か 5wt% 混合しただけで氷の見かけの熱伝導率が約 40% 増加することがわかる。

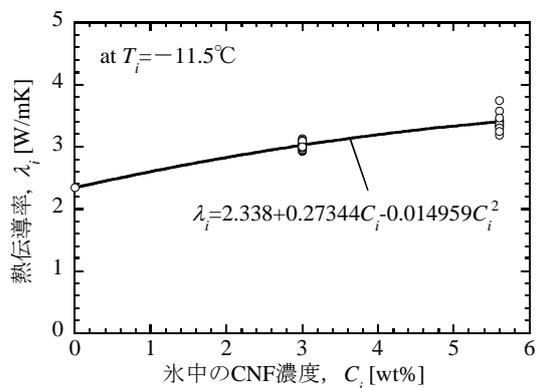


図3 CNF 混合氷の熱伝導率

(2) CNF 混合水の凍結掃き出し現象の解明

図4に、CNF 混合水の凍結量を真水の解析

値(実線)と比較して示した. 実験データは, 試験容器長さ $x_0=60\sim 120\text{mm}$ において冷却温度条件を $T_w=-5\sim -20^\circ\text{C}$ の範囲で変化させて得られたものである. 全ての実験条件において, CNF 混合氷は, 凍結開始から数時間の間, 水のみの場合に比べて3~5%程度大きな値を示している. これは, CNF を混合したことにより凍結量が増加したことを意味しており, 凍結促進が生じたことがわかる.

また, 凍結量が増加し試験容器が氷で満たされるようになると, 徐々に増加率が下がり, やがて水のみの場合を下回るものが示されている(例えば□, △印). これは, 凍結進行に伴い, 凍結層から掃き出された CNF が凍結界面に堆積し, その堆積した CNF が凍結を抑制したと考えられる. 従来, 微細粒子を混合した水を凍結した場合, 界面に粒子が堆積し, それが水分補給を妨げて凍結を抑制することが報告されている. 実際に実験後の凍結界面には, 高濃度の CNF がペースト状になって堆積しているのが観察された. この現象は, 初期濃度 C_0 が比較的高く試験容器が長い場合, すなわち, 界面への CNF 堆積量が多くなる条件で現れやすい. この様な凍結界面への CNF の堆積は, 凍結による CNF の掃き出し現象に起因している.

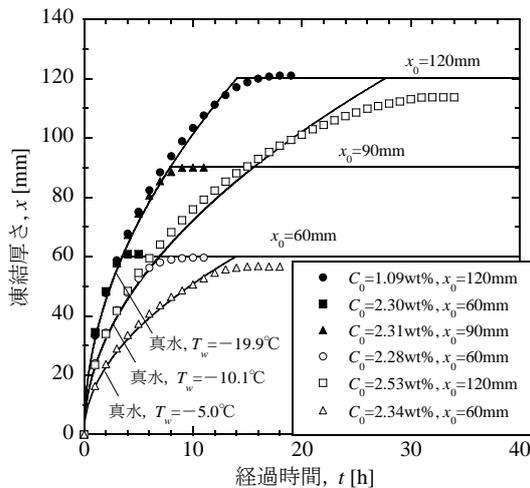


図4 凍結量の時間的变化

図5に, 凍結層内の CNF 濃度の測定値を示す. 図において, 例えば, 初期濃度 $C_0=2.20\text{wt}\%$ (○印) に着目すると, 凍結層の CNF 濃度 C_i は, 凍結開始後は初期濃度より小さい値となり, その傾向は $0 < X < 0.8$ の範囲において続いている. これは, 凍結の際に, CNF 混合氷に含まれる全ての CNF を氷に取り込むことができず, 一部を凍結界面から掃き出していることを意味している. すなわち, 凍結による掃き出し現象が生じていることが示されている. この傾向は, 本実験で行われた全ての実験条件で観察された.

また, 図5においては, この掃き出し現象により, 凍結初期には CNF 濃度 C_i が X の増加(凍結進行)に伴い減少するが, 極小値をとった後, 増加に転ずることが示されている. これは, 未凍結部の CNF 混合水の濃度変化に起因している. すなわち, 凍結界面で掃き出しが生じると, 掃き出された CNF が未凍結部の CNF 濃度を増加させ, そのために, 凍結後半では凍結層内に取り込まれる CNF の量が増加するのである.

以上のことから, 凍結層の CNF 濃度 C_i は, 図5に示すように, 凍結前半で大きな影響として現れる CNF の掃き出しと, 凍結後半で大きな影響として現れる未凍結部の CNF 濃度増加の二つの要因に支配されていることが明らかとなった.

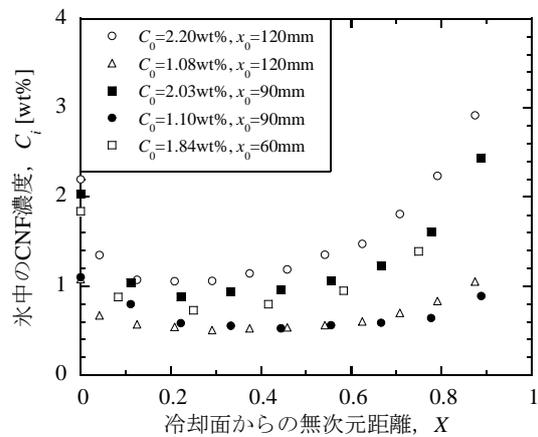


図5 凍結層の CNF 濃度

図6に, 凍結層内 CNF 濃度を整理した結果を示す. ここで, 図中の実験式は次式で表される.

$$Y = [1 + Z^k]^{1/k} \quad (1)$$

ここに,

$$Z = \frac{-0.636C_0^{0.084} \ln(1-X)}{\exp(-9.23C_0^{0.173} X)} \quad (2)$$

$$Y = \frac{\xi_i}{\exp(-9.23C_0^{0.173} X)} \quad (3)$$

であり, $\xi_i=C_i/C_0$ である. また, 式(1)において $k=0.7$ としている. 図より, さまざまな冷却温度条件や CNF 濃度に対して比較的良く整理できることがわかる.

この実験式を用いて凍結層の見かけの熱伝導率分布を求め, 数値計算により凍結量の時間的变化を求めた. その結果, 凍結初期では実験結果と一致するが, 凍結後半では一致しない結果が得られたことから, CNF 堆積が凍結抑制の要因であることを確認した.

以上より, (a) CNF 混合水の凍結においては, CNF の掃き出し現象が生じること, (b) 水

に 1~2wt% の CNF を混合して凍結させると真水の場合に比べて 3~5% 程度の凍結増加が生じるが、未凍結部の CNF 濃度が高まると界面に CNF が堆積して凍結抑制が生じること、(c) 凍結層の CNF 濃度は式(1)で整理できることなどが明らかとなった。

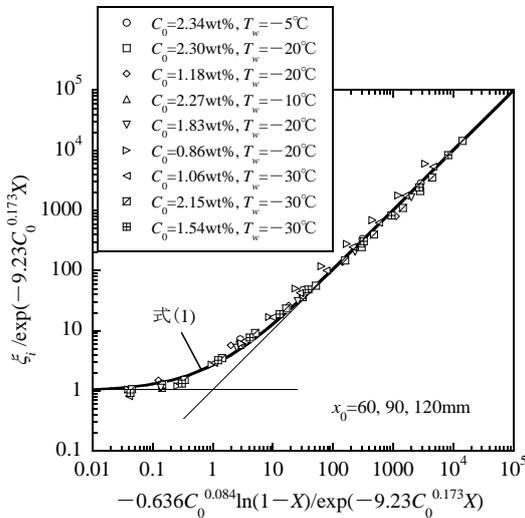


図 6 凍結層内 CNF 濃度の実験整理式

(3) CNF 混合氷の融解現象の解明

図 7 は、矩形容器内の融解実験で得られた融解開始 1 時間後の氷の界面形状を示す。図の各線の左側が氷の部分、右側が融解液の部分を表している。濃度が 0.15wt% のとき、自然対流により上部が削れた形状を示している。一方、CNF 濃度が大きい 2.9wt% では、凍結層界面は平面的な形状になっている。これは CNF 濃度の上昇に伴い、融解した CNF 混合水の粘性が増加したために自然対流が弱くなったものと考えられる。

以上より、CNF 濃度を大きくし過ぎると CNF 融解液の見かけの粘性が増加し、融解量が減少することが明らかとなった。

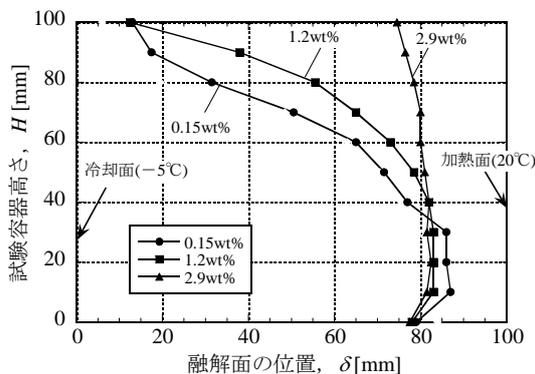


図 7 融解開始 1 時間後の融解面形状

氷蓄熱システムにおいては、氷を貯蔵する際の蓄熱運転と氷の冷熱を利用する放熱運転とがある。蓄熱運転では水を凍結する製氷

過程であり、放熱運転では氷を融解する過程である。

一般的に、凍結過程において氷層が厚くなると、氷層自身が熱抵抗となり凍結量が少なくなる。このような、氷層自身が熱抵抗となることを低減するために、熱伝導性の高い CNF を水に混合させて製氷すると、CNF 混合氷となり凍結量が大きくなることを明らかにした。

一方、放熱運転においては、CNF 混合氷を融解してできる CNF 混合水は、真水に比べて粘性が大きいため流動しにくく、自然対流熱伝達が小さくなり、CNF 濃度を大きくすると融解量が減少することを明らかにした。

CNF 混合水を氷蓄熱システムに応用するためには、今後、蓄熱運転と放熱運転双方を視野に入れた最適な CNF 濃度を検討することが必要であり、また、融解過程の伝熱促進などが課題となる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 平田哲夫, 熊野寛之, 仲保達志, カーボンナノファイバー混合水の容器内凍結現象, 日本冷凍空調学会論文集, 査読有, Vol.28, No.1, 2011, pp.19-29

[学会発表] (計 4 件)

- ① 平田哲夫, カーボンナノファイバー混合水の矩形容器内自然対流融解, 日本機械学会北陸信越支部第 48 期総会・講演会, 2011 年 3 月 10 日, 信州大学
- ② 平田哲夫, カーボンナノファイバー混合水の矩形容器内融解現象, 日本機械学会北陸信越支部第 47 期総会・講演会, 2010 年 3 月 10 日, 新潟大学
- ③ 平田哲夫, カーボンナノファイバー混合水の凍結現象 (水中濃度の変化特性), 日本機械学会北陸信越支部第 47 期総会・講演会, 2010 年 3 月 10 日, 新潟大学
- ④ 平田哲夫, カーボンナノファイバー混合水の凍結現象に関する研究, 日本機械学会北陸信越支部第 46 期総会・講演会, 2009 年 3 月 7 日, 富山大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平田 哲夫 (HIRATA TETSUO)

信州大学・工学部・教授

研究者番号: 40126701