

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560217

研究課題名(和文) 相変化ナノ粒子の相界面現象の解明と革新的蓄熱技術の創成

研究課題名(英文) Development of innovative heat storage technology and study of phase interfacial phenomena of phase change nanoparticles

研究代表者

麓 耕二 (Fumoto, Koji)

弘前大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：50259785

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：革新的蓄熱材の創成を目的とした相変化ナノエマルジョンの諸特性および物性値測定に関する実験的ならびに相変化蓄熱材の実用問題を考慮し、相変化剤を含んだ対流熱伝達に関する解析的検討を実施した。研究の結果、ナノエマルジョン中に混濁したナノ物質の相変化特性を明らかにすることができた。また二重直管方熱交換器を用いて蓄熱特性と流動特性について詳細な検討を行った。一方、相変化時の過冷却解除方法について最適条件を導き出すための更なる検討が必要となった。

研究成果の概要(英文)：The objective of the present study is to experimentally investigate both the heat transfer characteristics and the flow characteristics of the nanoemulsion. The nanoemulsion is one of the nanofluid including the phase change nano particles. Tetradecane and octadecane are utilized as the phase change material for the nanoemulsion. Experimental investigation is carried out by considering specific parameters and features such as the nanoemulsion flow velocity and so on. The relationships between the flow characteristics and specific parameters of the nanoemulsion are discussed in detail. As a result, an evaluation of the local heat transfer coefficient and the pressure drop indicate that the distribution of the local heat transfer coefficient and flow characteristics is strongly affected by both the tetradecane concentration and the flow velocity of the nanoemulsion. Moreover, the latent heat of fusion and the melting point of the nanoemulsion are investigated by DSC.

研究分野：伝熱工学

キーワード：蓄熱 ナノエマルジョン 相変化

1. 研究開始当初の背景

(1)近年、省エネルギー技術、ならびにエネルギー利用の高効率化技術が注目されている。中でも蓄熱技術は「時空を超えたエネルギー利用技術」として「新・国家エネルギー戦略」の重点技術分野に位置付けられている。現在、夏季の昼夜間における電力供給格差是正を目的とした氷蓄冷熱技術(エコアイス)や各種排熱を利用した中低温蓄熱技術が大きな役割を担っている。しかしながら蓄熱技術の分野では、採熱(集熱)効率の向上が大きな課題となっている。そのため近年、高い採熱効率、ならびに熱輸送効率の向上が期待できるパラフィン系材料を利用した流動性を有するエマルジョン蓄熱材が注目されている。これまで相変化蓄熱物質の粒子直径がマイクロ(μm)レベルのエマルジョンに対しては、その流動性と蓄熱効率が検証されており、蓄熱材としての可能性が示されている。しかしながらエマルジョンの高い粘度や極端に低い安定性が実用化への挑戦を拒んでいるのが現状である。このような背景を踏まえて、本研究はナノ粒子のブラウン運動による長期安定性、ならびに低粘度性が期待出来るナノエマルジョンに着目した。新たな蓄熱材料として流動性に富んだ相変化ナノエマルジョンを用いることにより、熱交換器内において高い熱伝達特性が得られるため、採熱(集熱)効率の上昇が期待出来る。なお、これまでナノエマルジョンに関しては、その生成方法、安定性等に関する研究が、化学工学系分野において数多く行われている。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相変化現象を取り扱った報告事例はない。またナノ粒子の潜熱を利用した蓄熱材料に関する研究事例は全く見当たらない。

2. 研究の目的

(1)本研究は、これまで実施してきた革新的蓄熱材の開発に関する基礎的研究をさらに進展させ、相変化ナノエマルジョン蓄熱材の蓄熱特性ならびに熱伝達特性を明らかにすることを目的としている。具体的には相変化現象の能動的制御ならびに細管内での蓄熱・伝熱特性に関する実験的・解析的研究を実施する。さらに蓄熱温度帯が選択可能な新たな相変化ナノエマルジョン蓄熱材の開発を行う。具体的には各種温度帯で相変化するアルカン系材料を用いてナノエマルジョンを生成し、その相変化特性ならびに各種物性値の測定を行う。

3. 研究の方法

(1)本研究は全3カ年で計画されており、研究初年度は、主に相変化ナノエマルジョンの諸特性及び各種熱物性値を把握するため、データ収集及びデータ解析を中心とする。一方、研究期間の経過とともにナノエマルジョンによる蓄熱技術の実用化を視野に入れた応用的研究へと推移する。具体的には、マイク

ロ流路内における相変化ナノエマルジョンの流動特性、熱伝達特性、及び蓄熱効率等の把握を行った。また研究期間全般にわたり、熱流動シミュレーション等の数値解析的研究を実施する。以下に研究課程の年次進行を示す。

(2)平成24年度には、各種温度帯で使用可能なナノエマルジョンの生成を目的として、蓄熱素材の探索を行う。特に高温領域において相変化する物質のナノエマルジョン化を検討する。混合するエマルジョン物質としては、テトラデカン(融点 5.8°C)、オクタデカン(融点 27.8°C)等を想定している。また各種相変化ナノエマルジョンの生成方法を確立し、そのプロトコルを作成する。同時に生成したナノエマルジョンの各種物性値を測定する。特に相変化状態を含む温度範囲において定量的な把握を行う。さらに過冷却状態に置かれたナノエマルジョンに対し、過冷却解除の能動的制御を目的として結晶核と成り得る異物質の混入による過冷却解除への影響を実験的に明らかにする。

(3)平成25年度以降には、相変化ナノエマルジョンによる蓄熱技術の応用化・実用化を目的として、蓄熱実験を実施する。なお流路は小型デバイスを想定し、マイクロ流路を使用する。またマイクロ流路の設計及び製作に際しては、流動様相の可視化実験、熱伝達特性の把握、ならびにナノ粒子の相変化による蓄熱効果の検討が行えるよう各種計測機器を備えた装置を製作する。

4. 研究成果

(1)相変化ナノ粒子の相界面現象の解明と革新的蓄熱技術の創成を実現するため、当該期間中に大きく二つの生成方法によるナノエマルジョン生成方法を採用し、各種実験に取り組んだ。次に各ナノエマルジョン生成方法により得られた相変化ナノエマルジョンによる各種成果を示す。

(2)図1にナノエマルジョンを生成する際の実験装置及び生成手順の概略図を示す。エマルジョン生成装置として超音波ホモジナイザー(チップ径 13mm 、適応容量 $10\text{-}250\text{ml}$)を使用している。また冷却する際は、機械式ホモジナイザー(シャフト直径 10mm 、回転数 35000rpm)を用いている。エマルジョンを冷却するための低温水槽は、発泡容器でできている中に冷却水循環装置と接続された熱交換器が配置されている。温度測定用としてナノエマルジョン内に2本のK型熱電対(0.3mm)が配置されている。図2に物性値の測定装置の概略を示す。ナノ粒子の直径はDynamic light scattering (DLS, LB-550, Horiba Co., Ltd. Japan)により測定した。一方、ナノエマルジョンの熱解析はDifferential scanning calorimetry (DSC, Thermo plus Evo2, Rigaku Co., Ltd. Japan)を使用して行った。昇温降下速度は $1\text{-}5\text{K/min}$ とした。測定に用いた試料は

約 6mg とした. 容量はアルミニウム製パンを用いた.

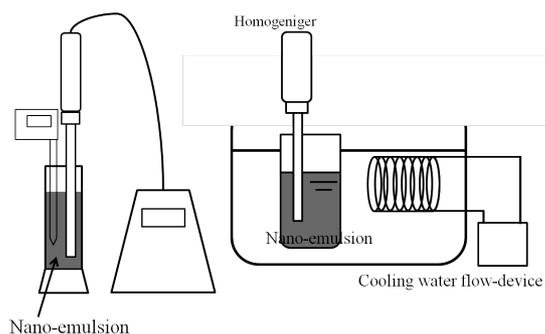


Fig.1 Experimental apparatus and procedure

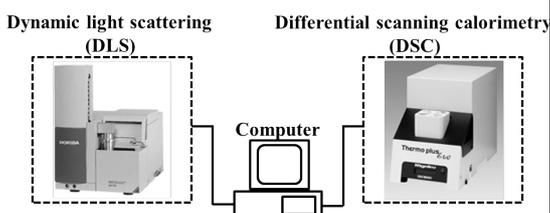


Fig. 2 Experimental apparatus

ナノエマルションは, 溶質としてテトラデカン(Tetradecane: $C_{14}H_{30}$), 溶媒として純水(以下, 水), および界面活性剤を用いて生成している. 界面活性剤には Hydrophile- Lipophile Balance 値(親水親油バランス値:以下, HLB 値), および他の物性値が既知な Span80 と Tween80 の 2 種類の非イオン系界面活性剤を調査して用いている. 表 1 にテトラデカンおよび表 2 に各界面活性剤の諸特性を示す. ナノエマルション生成方法は, 設定温度において攪拌混合する PIT(Phase inversion temperature)法を採用している. なお攪拌時の設定温度(以下, PIT 温度)は, 界面活性剤の HLB 値および溶質材質によって決定される値であり事前に測定を行っている. 実験では, 使用したホモジナイザーの性能を踏まえてナノエマルションの配合物の合計が 30ml になるように生成している. また本実験では, ナノエマルションの粒径に及ぼすテトラデカン濃度と界面活性剤濃度の影響を調べるためにテトラデカン濃度を 10~30wt%, 界面活性剤濃度を 6~13wt%とした.

(3)ナノエマルションの粒径測定結果より, テトラデカン濃度は 10~30wt%, 界面活性剤濃度は 8wt%一定とした場合, テトラデカン濃度が増加するにつれてナノ粒子の平均粒径が大きくなるのが分かった.これはテトラデカン濃度が増加するにしたがい粒子の表面積が増えるため, 粒子の表面を覆う界面活性剤濃度を高くする必要がある. しかしながら界面活性剤濃度が固定されているため, 見かけの界面活性剤濃度が低くなることが要因である. 図 3 にテトラデカン濃度を 20wt% 固定とし,界面活性剤量を変化させた場合の

ナノエマルション平均粒径を示す. 界面活性剤が 9wt%までは界面活性剤の濃度増加にともない平均粒径が小さくなる. 一方, 界面活性剤が 10wt%以上では, 平均粒径が徐々に大きくなるのが分かる.

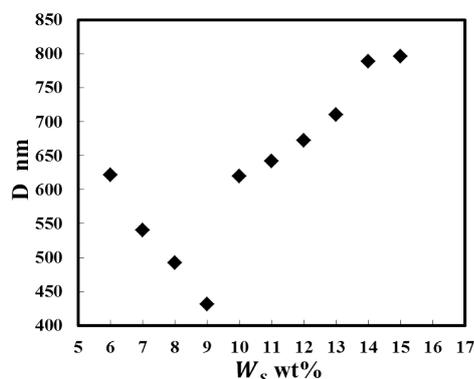
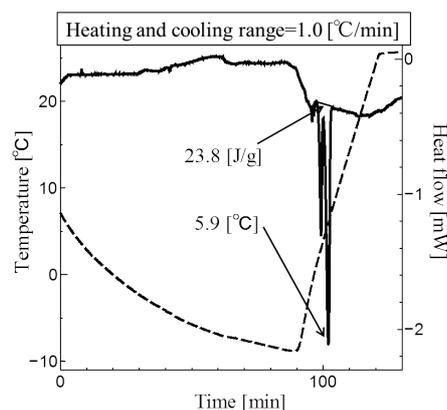
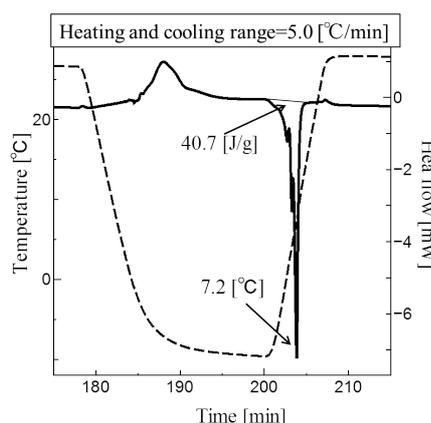


Fig. 3 Relationships between average particle diameters and surfactant concentration



(a) Heating and cooling rate=1.0[°C/min]



(b) Heating and cooling rate=5.0[°C/min]

Fig. 4 Effective of temperature scanning rate of the DSC

(4)次に相変化ナノエマルションによる熱解析測定結果として, 図 4 に昇温降下速度を変化させた場合の DSC 測定結果を示す. 図は, 横軸に時間, 左の縦軸に熱量, 及び右の縦軸

に温度を表している。テトラデカン濃度は 20wt%, 界面活性剤濃度は 9wt% 固定とした。また昇温降下速度は 1 および 5°C/min とした。低い昇温降下速度では、相変化中の潜熱量が小さく相変化が十分に行われていないことが分かる。一方、昇温降下速度が高くなると潜熱量が大きくなり、相変化が十分行われていることが分かる。この事から昇温降下速度は、ナノエマルジョンの相変化特性に影響を与えることが分かった。また低い昇温降下速度では、ナノ粒子が高い過冷却状態になっていることが予想される。本研究では、相変化時の過冷却状態を防止する目的でテトラデカンにポリマー(過冷却抑制物質として)を混合したナノエマルジョンを生成し、その DSC 測定を行った。ここでテトラデカンに含まれるポリマーの量は 10wt% である。図 5 にポリマーを混合したナノエマルジョンの DSC 測定結果を示す。テトラデカン濃度は 20wt%, 界面活性剤濃度は 8wt% とした。また昇温降下速度は 2.0°C/min と固定した。DSC 曲線より、ナノエマルジョンは低い昇温降下速度にもかかわらず、十分な相変化現象が確認できた。また潜熱量は、ポリマーを混合しない場合と比較すると、物性値より算出される理論的な潜熱量にほぼ等しくなることが分かった。以上の結果より、ナノエマルジョン中のポリマーは、ナノエマルジョンの過冷却抑制に大きく寄与する事が分かった。

(5)PIT 法によるナノエマルジョン生成試験によって本実験範囲内で以下の結論を得た。

1. ナノエマルジョンの平均粒径は、界面活性剤濃度に大きく依存する事が分かった。また最小平均粒径を得るための最適な界面活性剤濃度が存在することを示した。
2. 昇温降下速度がナノエマルジョンの相変化特性に影響をおよぼす事が分かった。
3. 相変化物質に混入されたポリマーが、ナノエマルジョン相変化時の過冷却抑制効果に寄与することを示した。

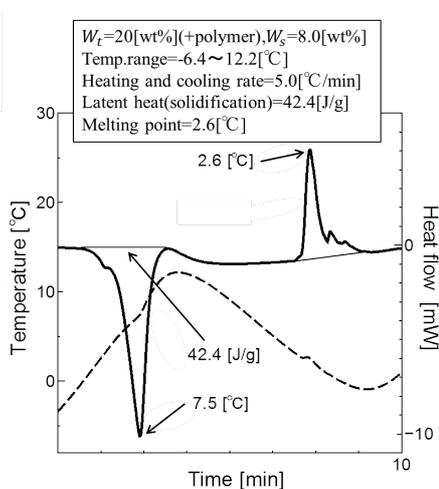


Fig.5 Effective nucleating agents for the nanoemulsions solidification

(6)次に相変化ナノエマルジョンの応用化技術を検討するため、ナノエマルジョンの大量生成が可能な D 相乳化法により相変化ナノエマルジョンを生成し、各種試験を実施した。図 6 に D 相乳化法の概略を示す。ナノエマルジョンには相変化物質として n-オクタデカン(Octadecane: C₁₈H₃₈), 非イオン界面活性剤として Tween80, および多価アルコールとしてエチレングリコールを用いた。ナノエマルジョンのオクタデカン濃度は 0.1-20 wt% とした。一方、ナノエマルジョンはナノ流体の一種と考えられるため、比較のため Al₂O₃ ナノ流体による比較実験も行った。ナノ流体の材料として水、ドデシル硫酸ナトリウム(以下, SDS), および Al₂O₃ ナノ粒子(関東化学社製, 平均粒径 22-47 nm, 球状)を使用した。Al₂O₃ ナノ粒子を SDS 水溶液に分散させる際、恒温槽により試料温度を 20°C に保ち、超音波ホモジナイザーを用いて攪拌した。Al₂O₃ ナノ流体の SDS 濃度は 1.0 wt% で一定とし、Al₂O₃ ナノ粒子濃度を 0.1 - 3.0 wt% とした。

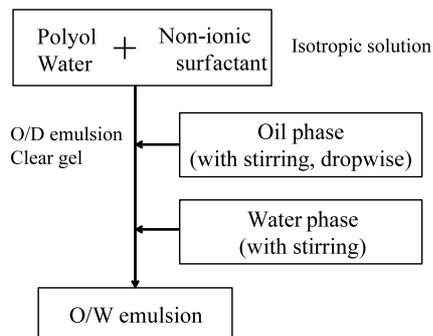


Fig. 6 Process of the D phase emulsification.

(7)熱伝導率の測定は、熱伝導率計(Decagon 社製, KD2 Pro)を使用した。測定は、恒温槽により試料の温度を一定に保ち、同一温度で 5 回繰り返す、平均値を求めた。なお物性値として粘度等も測定しているが、紙面の都合上割愛する。図 7, 図 8 にそれぞれ Al₂O₃ ナノ流体およびナノエマルジョンの分散粒子濃度と熱伝導率比の関係を示す。試験液体温度は 20°C である。熱伝導率比は、試料の熱伝導率をベース流体(水)の熱伝導率で除した値である。図中のエラーバーは、測定値の標準偏差を表している。さらに実線は Hamilton-Crosser モデルより得られる値を表している。図 7 より、Al₂O₃ ナノ流体の熱伝導率比は、分散粒子濃度の上昇に伴い増大することが分かる。またナノ流体の測定値は H-C モデルによる理論値と比較すると、分散粒子濃度が 1.0 wt% 以下の範囲で良好な一致を示すことが分かる。これらの結果は、従来のナノ流体を用いた熱伝導率測定の研究報告例と同様の傾向を示している。一方、図 8 より、ナノエマルジョンの熱伝導率比は、分散粒子濃度の上昇に伴い、単調に減少することが分かる。これは分散粒子であるオクタデ

カンの熱伝導率が、分散媒である水の熱伝導率よりも低いことに起因するためである。またナノエマルジョンの測定値は理論値と比較すると、すべての範囲において±5%以内で一致することが分かった。以上の結果から、H-Cモデルは、本研究における分散粒子濃度範囲内において、ナノエマルジョンの熱伝導率予測に有効であることが示された。

(8)図9にナノエマルジョンの温度と熱伝導率の関係を示す。試料濃度は10 wt%および20 wt%である。測定は、試料温度を10°Cから40°Cまで連続的に上昇させて行った。図中の実線はH-Cモデルから得られる理論値を示している。図より、ナノエマルジョンの熱伝導率は、温度の上昇に伴い増加することが分かる。一方、ナノエマルジョンの濃度に関わらず27°C付近において熱伝導率の大幅な低下が見られた。この要因は、温度の上昇に伴い、分散ナノ粒子のオクタデカンが熱伝導率の高い固相から、低い液相に相変化したためである。また測定値と理論値を比較すると、10 wt%エマルジョンではオクタデカンの融点以下において良好な一致を示していたのに対し、融点以上では大きな差異が見られた。

(9)ナノエマルジョンの熱伝導率低下を抑制する目的から、エマルジョンの媒体に Al_2O_3 ナノ粒子を混入した新たなナノエマルジョンを生成した。図10に熱伝導率比とナノ粒子濃度の関係を示す。縦軸の熱伝導率比は、ベース流体であるナノエマルジョンの熱伝導率で除した値である。なおナノエマルジョンの温度は20°C、濃度は10 wt%である。図より、金属ナノ粒子の混入割合の増加に伴い、熱伝導率比の緩やかな上昇を確認することができたが、有意な差は見られなかった。なお従来、 Al_2O_3 を用いたナノ流体の熱伝導率比は、一般的に体積分率(1.0 vol%は3.84 wt%と同値)を用いて整理されており、また1 vol%以上において顕著な熱伝導率比の上昇が報告されているため、今後、より高い質量濃度での実験が必要である。

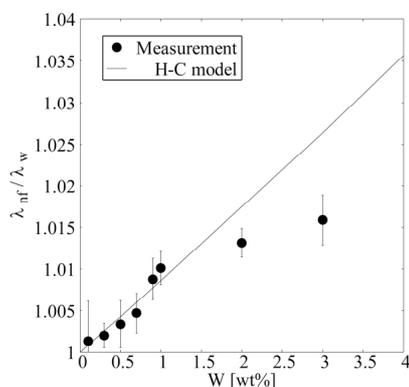


Fig. 7 Relationship between thermal conductivity and concentration of the Al_2O_3 nanofluid

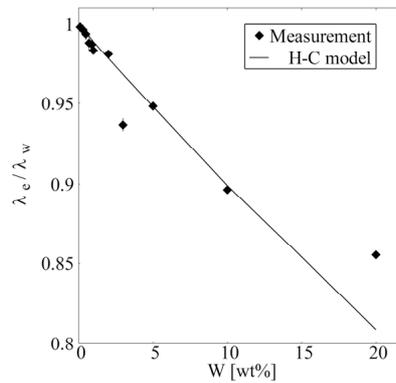


Fig. 8 Relationship between thermal conductivity and concentration of the nanoemulsion

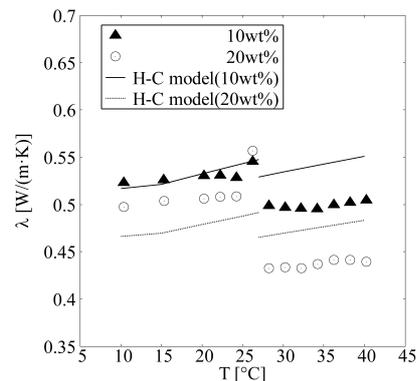


Fig.9 Temperature dependence of thermal conductivity

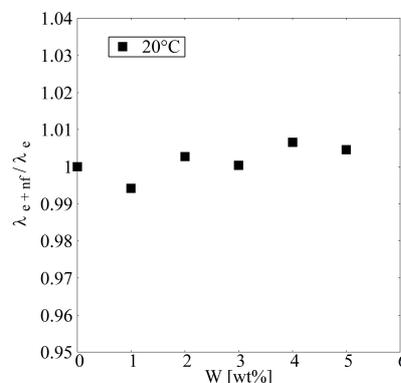


Fig.10 Thermal conductivity enhancement for nanofluid

(10)D 相乳化法によるナノエマルジョン生成試験によって本実験範囲内で以下の結論を得た。

1. ナノエマルジョンおよび Al_2O_3 ナノ流体の熱伝導率は、H-Cモデルから得られる理論値と良好に一致した。
2. ナノエマルジョンの熱伝導率は分散粒子の融点付近で相変化に伴う大きな変化が見られた。
3. ナノエマルジョンの媒体に Al_2O_3 ナノ流体を採用することにより、ナノエマルジョンの熱伝導率低下を防ぐことができる。

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 10 件)

- ① K. Fumoto, T. Ishida, T. Kawanami, T. Inamura, Heat Pipe Science and Technology, Experimental Study on Pulsating Heat Pipe Using Self-Rewetting Fluid as a Working Fluid: Visualization of Thin Liquid Film and Surface Wave, An International Journal, Accepted. (査読有り)
- ② K. Fumoto, T. Sato, T. Kawanami, T. Inamura, Ice Slurry Generation for Direct Contact Cooling, Journal of Thermal Science and Engineering Applications (ASME), Accepted. (査読有り)
- ③ K. Fumoto, N. Sato, M. Kawaji, T. Kawanami, T. Inamura, Phase Change Characteristics of a Nanoemulsion as a Latent Heat Storage Material, International Journal of Thermophysics, Vol. 35, Issue 9, pp. 1922-1932, 2014. (査読有り)
- ④ K. Fumoto, T. Sato, T. Kawanami, T. Inamura, M. Shiota, Ice Slurry Generator Using Freezing-Point Depression by Pressurization -Case of Low-Concentration NaCl Aqueous Solution-, International Journal of Refrigeration, Vol. 36, pp. 795-800, 2013.

[学会発表] (計 15 件)

- ① D. Tandai, K. Fumoto, T. Kawanami, T. Inamura, Thermophysical properties and dispersing stability of phase change nanoemulsion, Proceedings of 20th European Conference on Thermophysical Properties, No. O_A1.35, 2014.
- ② K. Fumoto, N. Sato, M. Kawaji, T. Kawanami, T. Inamura, M. Shiota, Thermophysical Property of Phase Change Nanoemulsion as a Heat Storage Material, Proceedings of Fourth IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, TP-079, 2013. (全 8 頁) (査読有り)
- ③ J. Kumashiro, K. Togashi, T. Kawanami, K. Fumoto and S. Hirano, Thermal Characteristics of Emulsion Containing Nano Size Phase-change Particles, Proceedings of 10th Asian Thermophysical Properties Conference, TuB2-3, 2013.
- ④ K. Fumoto, N. Sato, M. Kawaji, T. Kawanami, T. Inamura, Study on Emulsion Including Phase Change Nanoparticles as a Heat Storage Material, Proceedings of 10th International Conference on Phase -Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning, pp. 195-202, 2012. (査読有り)
- ⑤ K. Fumoto, N. Sato, M. Kawaji, T. Kawanami, T. Inamura, Flowability thermal storage material using emulsion containing phase

change nano particles, Proceedings of 12th International Conference on Energy Storage, INNO-SP-100, 2012. (全 9 頁) (査読有り)

- ⑥ K. Fumoto, N. Sato, M. Kawaji, T. Kawanami, T. Inamura, Phase Change Characteristics of Emulsion Including Nanoparticle as a Latent Heat Storage Material, Proceedings of 18th Symposium on Thermophysical Properties, 2012. (全 1 頁)

[図書] (計 3 件)

- ① 長坂雄次, 宮崎康次, 麓耕二, 他 57 名, ナノ・マイクロスケール熱物性ハンドブック, 分担執筆(担当: 6.7 ナノ材料を含んだバルク物質の熱物性, pp. 413-417), 日本熱物性学会編, 養賢堂, 2014.
- ② 稲葉英男, 鈴木洋, 麓耕二, 他 12 名, 高効率蓄熱技術の開発～材料開発・システム開発・熱輸送技術・利用技術～, 分担執筆(担当: 第 1 章 3 節 相変化ナノエマルジョンによる潜熱蓄熱材料の開発, pp. 53-66), R&D 支援センター, 2013.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.mech.hirosaki-u.ac.jp/~kfumoto/fumoto/Publications.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

麓 耕二 (FUMOTO KOJI)

弘前大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 50259785