

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560232

研究課題名(和文)磁気熱量効果を有する機能性エネルギー変換メディアの熱輸送特性評価

研究課題名(英文)Heat transport characteristics of a functional energy conversion media with magnetocaloric effect

研究代表者

川南 剛(KAWANAMI, Tsuyoshi)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20281793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究で提案する磁気熱量性流体(Magnetocaloric Fluid; MCF)は、磁気熱量効果により吸発熱を発現する磁気熱量効果材料をベース液に分散・懸濁させ、流動性を持たせた機能性流体(金属スラリー)の一種である。本研究では、MCFを利用した局所選択的な非接触加熱・冷却デバイスおよびエネルギー変換デバイスの開発とその基礎特性評価を行うことを目的として行った。本研究の結果、MCFの作製手法の指針が確立された。また、MCFの基礎的物性が明らかにされるとともに、熱輸送現象が確認され、磁気熱量効果を用いた冷却・加熱デバイス構築の可能性を見いだした。

研究成果の概要(英文)：A magnetocaloric fluid (MCF) is a kind of metal particulate slurry which induces both the heat generation and absorption with a magnetocaloric effect. Because the MCF has a superior fluidity and functionality as a unique thermo-functional fluid, the development of state-of-the-art thermal devices using the MCF is expected in the future. The purpose of this study is to evaluate the fundamental characteristics of MCF as well as the composing a cooling/heating device with the MCF. Gadolinium and lanthanum compound particles are selected as the dispersed phase. And a carboxymethylcellulose solution is adopted as the continuous phase for the MCF. As the result of research, the following remarkable knowledge is derived: (1) the preparation method of MCF was established; (2) the basic thermal properties were determined; (3) the possibility of the cooling/heating device with the MCF was confirmed.

研究分野：熱工学

キーワード：Magnetocaloric effect Functional fluid

1. 研究開始当初の背景

本研究で提案する磁気熱量性流体 (Magnetocaloric Fluid; MCF) は、磁気熱量効果により吸発熱を発現する磁気熱量効果材料をベース液に分散・懸濁させ、流動性を持たせた機能性流体 (金属スラリー) の一種である。研究代表者これまで、「磁気熱量効果を利用した高効率ノンフロン冷凍空調システムの開発」および「機能性相変化スラリーの流動および熱伝達特性」に関する研究に取り組んできている。

その成果として、(1) 種々の磁気熱量効果材料の磁場変化と温度変化の関係、(2) 固液懸濁液の生成法および熱物性測定評価法など、基礎的かつ重要な知見を得ている。

それらの研究から、これまでにまったく例のない、磁気熱量効果を持つ材料に流動性を付与した新たな機能性流体が実現できるとの着想に至り、MCF デバイスの構築に向けて、磁気熱量効果材料の基礎特性評価および MCF の作製手法に関する研究を進めている。

MCF は、外部磁場によりそれ自身が吸発熱をする機能性磁性流体であり、任意の場所に搬送した MCF を任意のタイミングで非接触のかつ外部操作によって加熱・冷却することが可能な、新たな加熱・冷却、エネルギー変換、および精密温度制御デバイス構築の可能性を示している。

2. 研究の目的

MCF を利用した局所選択的な加熱・冷却・エネルギー変換デバイスを実現し技術展開を行うためには、MCF 作製手法の確立、流体搬送動力の把握とその低減化、磁場変化に対する温度変化特性の向上、ならびにデバイスとしての性能評価および効率評価、が必要となる。このための解決すべき技術課題は下記のとおりである。

(1) 磁気熱量効果材料の微粒化手法および MCF の作製手法の確立

(2) 作製した MCF の粘度、密度、および比熱等の基礎的熱および流動物性情報の獲得

(3) MCF と周囲物体との熱交換向上技術の確立

(4) 加熱・冷却デバイスとしての性能および効率の評価

本研究では、上記の課題について実験的・解析的に検討を加え、MCF の基礎的特性を把握するとともに、新たな加熱・冷却・エネルギー変換デバイスの可能性について考察を行うことを目的としている。

3. 研究の方法

本研究では、上記目的を達成するために、3年 (平成 24 年度～26 年度) の期間をもって研究を遂行した。平成 24 年度は、主に磁気熱量効果材料の設計および液相媒体の選定とスラリー化手法の検討、ならびに作製し

た MCF の熱物性値の測定を行った。また、平成 25 年度は、熱交換特性の評価のための試験装置の作製および実験を、平成 26 年度は、デバイスとしての総合的特性評価を行った。

以下に、検討内容および方法を示す。

(1) 磁気熱量効果材料の微粒化手法および MCF の作製手法の確立

分散相である磁気熱量効果材料には、大きな磁気熱量効果を示し、また熱物性値がよく知られているガドリニウムおよびランタン系化合物を選定した。一方、分散媒となるベース液には、水、カルボキシメチルセルロース (以下 CMC)、およびシリコンオイルを選定した。CMC は、セルロース系水溶性高分子の一種で、水に容易に溶け、溶液に粘度を付与する増粘機能、分散性に優れ粒子の沈降を防ぐ分散安定機能等、様々な特徴を有している。MCF の作製にあたり、まず液相分散媒体である CMC 水溶液を作製し、CMC の割合および CMC 水溶液の粘度特性について実験的に検討を行った。

次に、基礎情報として、分散相となる磁気熱量効果材料粉末の平均粒子径の測定をレーザー回折式粒度分布測定装置により行った。さらに、電子顕微鏡による磁気熱量効果材料粒子の観察により粒径分布の同定を行った。

これらベース液と磁気熱量効果材料の混合割合をパラメーターとし、同じ磁場変化でより温度変化が大きく、かつ磁気熱量効果材料とベース液が分離することなく 12 時間程度の十分な分散性を維持する作製条件を検討した。

(2) 磁気熱量効果材料および作製した MCF の基礎的な熱・流動物性情報の獲得

熱媒体としての特性として、作製した MCF の熱量変化を、既設設備である示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定し、MCF の熱輸送能力の見積もりを行った。加えて、熱搬送能力およびデバイス特性の評価の際に必要な、MCF の粘度、密度および比熱等の主要な熱物性の測定を行った。

(3) 熱交換特性評価のための実験装置の製作および実験

流動する MCF からの熱移動特性および流動挙動を評価するための実験装置を構築した。装置は主に磁気回路、MCF 貯留部、および駆動用ポンプを含む MCF 循環系から構成されている。磁気回路は、表面磁束密度最大 0.6 テスラおよび 2.0 テスラの永久磁石が対向する構造である。磁気回路中に設置される試験流路は長さ 300mm の銅パイプであり、内部を MCF が流れる構造となっている。磁気回路内において励磁および消磁された両流体の温度変化は、試験部出入口に設置された温度センサーおよびサーモカメラによ

って測定される。実験では、ポンプ駆動した MCF に磁場変化を付与し、流速、磁場強度、および MCF 初期温度をパラメーターとして実験を行い、MCF の基礎的溫度変化挙動および熱交換特性の検討を行った。

(4) MCF と周囲物体との熱交換向上技術の確立およびシステム特性評価

基礎的な物性評価を行った MCF について、構築した実験装置によって熱輸送・熱交換特性を評価するための実験を行った。また、MCF に磁場の変化を付与した場合の MCF の熱輸送特性について解析モデルを提案し、解析的検討を行った。

4. 研究成果

(1) 磁気熱量効果材料の微粒化手法および MCF の作製手法の確立

研究成果の一例として、ガドリニウムを磁気熱量効果材料、分散媒体として CMC 水溶液により作製した MCF についての結果を以下に述べる。

本研究では、分散媒である CMC 水溶液の濃度およびガドリニウム粉末の添加量を変化させた 4 種類の MCF を作製した。なお、MCF 中のガドリニウム充填量は 66.7wt% および 50wt%、CMC 水溶液の濃度は 2wt% および 3wt% とした。表 1 にそれぞれのサンプルの組成を示す。

表 1 MCF の成分組成

Suspension	Total (g)	Gd (g)	CMC solution (g)
Sample A	20	10	10 (2wt%)
Sample B	30	20	10 (2wt%)
Sample C	20	10	10 (3wt%)
Sample D	30	20	10 (3wt%)

はじめに、これらの MCF の粘度測定を回転型粘度計により行った。その結果、25 において 2wt% の CMC 水溶液が約 500mPa・s、3wt% の水溶液が約 1200mPa・s の粘性係数となること、および温度上昇に伴い、粘性係数も低下することが明らかとなった。

次に、磁気熱量効果材料として使用するガドリニウム粉末の粒度分布の測定を行った。図 1 に、測定結果を示す。

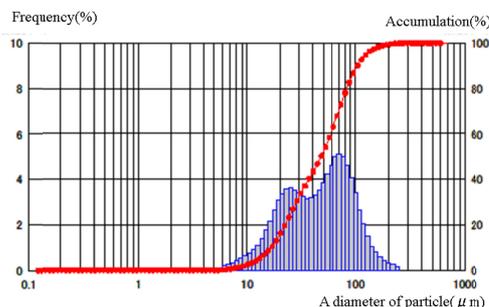


図 1 ガドリニウム粉末の粒度分布

図の横軸は粒径であり、縦軸は頻度である。図より、本研究で使用したガドリニウム粉末の粒子径は、5 μ m から 120 μ m 程度の大きさに分布し、最頻度粒径は 80 μ m 程度であることがわかった。

MCF 中のガドリニウム粉末の添加割合および液相媒体中の CMC 濃度の異なる 4 種類の金属懸濁液を作製し、金属懸濁液中のガドリニウム粉末の割合および液相媒体中の CMC の割合が、金属懸濁液の安定性に与える影響について実験を行った。本実験ではまず、作製した MCF を観察用のディスプレイ透明セルに封入し、十分に攪拌混合した後、水平面に静置した状態で、ガドリニウム粉末の沈降の様子の観察および写真撮影を行った。その結果、水溶液濃度が 3wt% の CMC 水溶液を分散媒として用いた MCF の分散性が、2wt% の濃度のものに比べ高く、30 分以上経過後も液相と固相が分離する挙動は観察されなかった。

一方、ランタン系化合物である LaFeSi-H 材料について、同様に CMC 水溶液を分散媒として MCF を作製し、その安定性評価を実験的に行った。実験では、100ml のメスシリンダーに、CMC 水溶液濃度 2wt% および 3wt% にて作製した MCF を入れ、十分攪拌した後、水平面に静置し、LaFeSi-H 粉末の沈降の様子を観察した。その結果、CMC 水溶液濃度 3wt% で作製した MCF では、240 分経過後においても、明らかな安定性の低下（分散媒と分散相の分離）は認められなかった。

(2) 磁気熱量効果材料および作製した MCF の基礎的な熱・流動物性情報の獲得

磁気熱量効果材料の特性を評価するため、材料単体の励消磁時の断熱温度変化の測定を行った。図 2 に、励磁および消磁を開始するときのガドリニウム粉末の温度と、励磁および消磁することにより、材料に生じる断熱温度変化の関係を示す。

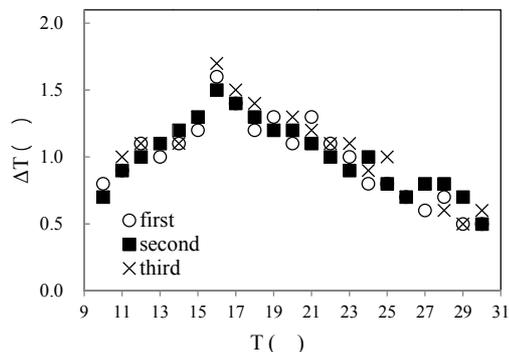


図 2 ガドリニウムの断熱温度変化

縦軸は、一度の励磁および消磁によってガドリニウム粉末に生じる温度変化 ΔT (°C) を、横軸は、励磁および消磁を開始する際のガドリニウム粉末の温度 T (°C) を示しており、

磁場の強さは 0.6 テスラである。

図より、励磁および消磁の両方の過程において、ガドリニウム粉末の温度が 15 付近で ΔT が最大となり、その温度変化は約 1.6 であることがわかる。

一方、図 3 に、LaFeSi-H 粉末に対する結果を示す。

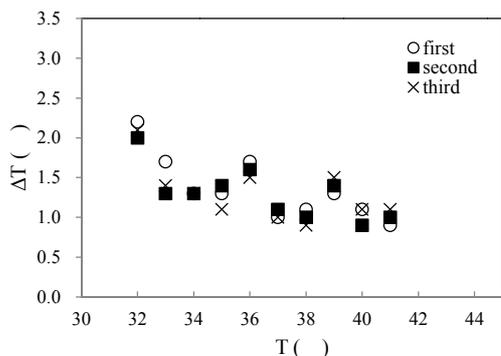


図 3 LaFeSi-H 粉末の断熱温度変化

図より、ガドリニウムほどの明確なピーク点は見られないが、おおよそ 32 付近で最大値を持つことがわかる。なお、いくつかのピークを示す温度領域があるように見られるが、これは水素化材料に特有のスプリット現象によるものと考えられる。

また、2.0 テスラの磁気回路を使い、(1) で示したガドリニウムベースの 4 種類の MCF に対し、断熱温度変化を測定した結果を図 4 に示す。

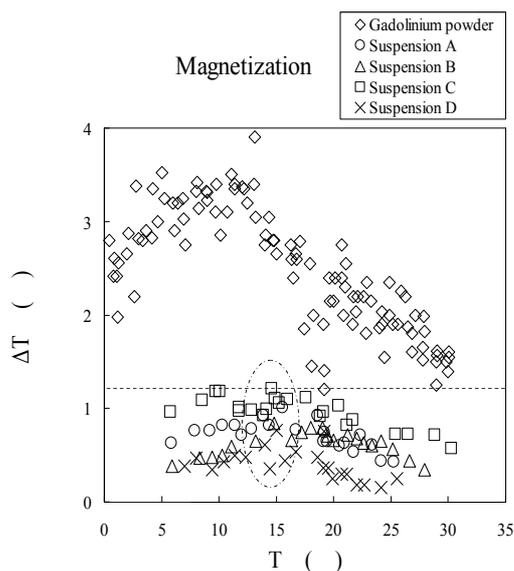


図 4 MCF の断熱温度変化

図の上段は、ガドリニウム単独の結果であり、下段は、MCF としての値を示す。図より、MCF の場合は、ガドリニウムをみの温度変化にくらべ約 1/4 程度の温度変化しか得られていないことがわかる。これは、分散相である CMC 水溶液の熱容量がガドリニウムの熱

容量より大きいためである。このことから、MCF を有効に使うためには、熱容量の小さな分散媒液を用いることが重要であることがわかる。なお本研究では、LaFeSi-H 粉末をベースとした MCF を作製する際には、シリコンオイルを分散媒とする試みも行った。

(3) 熱交換特性評価のための実験装置の製作および実験

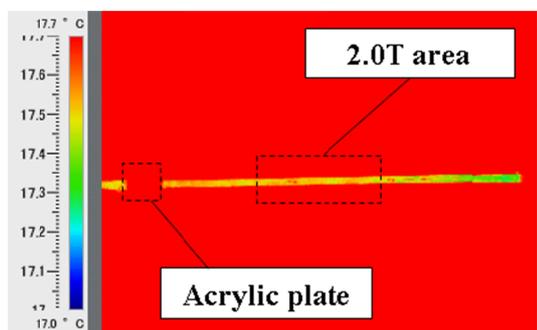
製作および基礎的物性評価を行った MCF を気回路内に設置された銅管流路内に流動させ、磁場内を通過させることによって、MCF に磁場の変化を付与し、磁場内を通過した際の MCF の流路入口および出口温度を測定した。また、熱移動に関する簡略化モデルを構築し試験流路の表面温度の解析を行い実験結果と比較を行った。表 2 に、MCF を入口温度 T_{in} で流入させた場合の、解析によって得られた磁気回路内での試験流路外側伝熱面の温度 T_{out} との温度差を示す。なお、本解析結果は実験条件にあわせ、ガドリニウムベースの MCF は 2.0 テスラの磁場変化を、LaFeSi-H ベースの MCF では 0.6 テスラの磁場変化によるものである。

表 2 MCF の温度変化予測

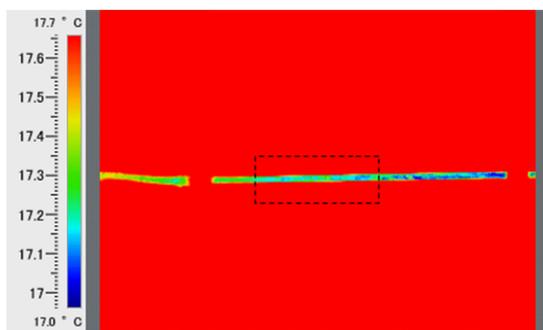
Material	Temperature difference (K)
Gadolinium	0.29
LaFeSi-H	0.19

(4) MCF と周囲物体との熱交換向上技術の確立およびシステム特性評価

図 5 に、ガドリニウムベース MCF をポンプによって磁場内に流動させた場合の試験部表面温度を、サーモカメラによって計測した画像を示す。図の画像 (a) は、低流量で流動させた場合、画像 (b) は、高流量で流動させた場合の温度分布である。また、画像左の点線四角は、銅管を支持するアクリル板を、画像中央の点線四角は、磁気回路の 2.0 テスラの領域を示している。



(a) 低流量



(b) 高流量

図5 試験流路内壁面の温度変化

上記の実験結果と表2の解析結果を比較すると、実験と解析で同程度の温度変化が得られていることがわかった。

(5) 得られた成果の独創性・展望

これまで、磁気熱量効果を利用した冷却・熱輸送システムは、固体の磁気熱量効果材料を冷凍作業物質として利用した磁気冷凍装置が代表的であり、研究代表者らが磁気冷凍技術に関して行った過去の研究も含め、多くの開発実績が報告されるに至っている。一方、本申請課題で提案したMCFは、外部磁場によりそれ自身が吸発熱をする磁性流体であり、ポンプや注入手法により任意の場所に搬送が可能である。また、磁場付与の制御により、任意のタイミングで加熱・冷却が可能で、極めて機能的な流体と位置づけることが出来る。磁気熱量効果を有する機能性流体を作製し、加熱・冷却・エネルギー変換デバイス、さらには0.01Kクラスの精緻な温度制御を要するシステムの要素として展開させるといふ本研究は、国内外において類似の研究例は無く、まったく独創的な研究である。

本研究で提案した機能性流体であるMCFは、ポンプ駆動や注入手法により任意の場所に搬送が可能である。また、ポンプ搬送したMCFに外部から磁場変化を付与することにより、任意の箇所を局所的かつ非接触で加熱・冷却が可能で極めて機能的な流体と位置づけられ、高効率・高性能な温度制御デバイスや先進的なヒートポンプシステムの構築の可能性を示すものと期待される。このことは例えば、医療分野における安全かつ非侵襲的な温熱療法や温度変化をトリガーとするドラッグデリバリーシステムのための新たなデバイスとして、また、マイクロ電子デバイス冷却のための、非接触かつ高性能な次世代冷却技術となりうると期待される。

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 1件)

川南 剛、平野 繁樹、AMR 室温磁気冷凍装置の基礎的冷凍特性、日本 AEM 学会誌、査読有、21 巻、2013、pp.15-20

〔学会発表〕(計 4件)

T. Kawanami、Evaluation of Active Magnetic Regenerator with Mn-based Compound as Magnetic Refrigerant、The 6th International Conference of the IIR on Magnetic Refrigeration at Room Temperature、2014.9.8、Victoria(カナダ)

川南 剛、マンガン系磁気熱量効果材料による磁気再生器の構築とその特性、第 51 回日本伝熱シンポジウム、2014.5.21、アクトシティ浜松(静岡県)

S. Hirano、Experimental Study on Cooling Characteristics of a Magnetocaloric Device with Two Different Types of Magnetic Refrigerants、The 4th IIR International Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants、2013.6.18、Delft(オランダ)

藤井 智史、磁気熱量効果材料を用いた低密度熱源からのエネルギー回収能力に関する解析、熱工学コンファレンス 2012、2012.11.18、熊本大学(熊本県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川南 剛(KAWANAMI, Tsuyoshi)
神戸大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：20281793

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

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

(4) 研究協力者

平野 繁樹(HIRANO, Shigeki)
北海道立総合研究機構・産業技術研究本部
工業試験場・研究主査
研究者番号：40469680