

(様式D-2)
(別 紙)

令和 4 年度 海外派遣研究員研究報告書

令和 6 年 4 月 19 日

日本大学理事長 殿
日本大学学長 殿

所 属 生産工学部（生産工学研究所）
資格・氏名 准教授・保科 貴亮

■本報告書の内容を公表することは了承しております。

令和 4 年度海外派遣研究員（ 長期 ）の研究実績を、下記のとおり報告いたします。

記

- 1 区 分 長期
- 2 研究課題

地球環境負荷軽減のための冷媒・混合冷媒の平衡物性および熱物性に関する研究

3 派遣期間 西暦 2023 年 3 月 30 日 ～ 2024 年 4 月 7 日

4 派遣先 マレーシア, オーストラリア

5 研究目的 オゾン層破壊物質であるクロロフルオロカーボン(CFC)やハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)に替わる物質として、塩素を用いないハイドロフルオロカーボン(HFC), すなわち代替フロンが用いられている。代替フロンはオゾン層を破壊しない物質であるが、二酸化炭素(CO₂)よりもはるかに大きな温室効果を示し、モントリオール議定書のギガリ改正により生産量・消費量の削減を求められている。2010年以降に地球温暖化係数(GWP)の小さなハイドロフルオロオレフィン(HFO)の利用が始まり、低 GWP 冷媒の利用が進められているが、HFC の削減に合わせて、HFC と HFO や CO₂ との混合系や異なる種類の HFO を混合系による次世代冷媒の利用が求められており、構成する純成分および混合系の物性を明らかにすることは重要である。特に冷凍機器の電気系統への影響を考える上で、静誘電率のデータの蓄積は必須である。ジフルオロメタンは HFC の中でも広く普及しており、メタン分子中の水素原子 2 個をフッ素原子に置換した単純な構造を持つ化合物であるが、工業的に用いられる温度・圧力範囲で静誘電率のデータは無く、REFPROP® 等の物性のデータベースにも示されていない。西オーストラリア大学では、HFC の中でも広く普及しており単純な構造を持つジフルオロメタン(CH₂F₂, 冷媒記号: R32) を用いて、298.15 K ~ 343.15 K, 1.0 ~ 8.0 MPa の温度・圧力範囲での静誘電率を測定し、密度依存性に基づくモデルによって R32 の静誘電率を相関した。さらに、CO₂ + R32 混合系の液相および気相の静誘電率も、同様の温度圧力範囲で測定した。

6 研究概要

令和5年3月30日より令和5年4月29日まで、マレーシア工科大学の Tomoya Tsuji 教授の研究室に在籍し、化学工学系教員および大学院生と溶液物性に関する研究交流を行った。令和5年4月30日から令和6年4月5日まで西オーストラリア大学に在籍し、機械・化学工学科の CO₂ Research Facility に所属し、Eric F. May 教授・Paul L. Stanwix 准教授のご指導の下、R32 および CO₂ + R32 系の静誘電率に関する研究を行った。本章では西オーストラリア大学での研究概要について述べる。

マイクロ波細孔共振セル(以後セルと記す。)と伝送特性の概略図を Fig. 1 に示す。ネットワークアナライザからセルに取り付けた同軸プローブ (antenna) に電流 (交流) を流すことによりセル内に電場が生じる。電流の周波数を変化させることにより、特定の周波数において細孔内の電場の強度が高くなるとともに伝送特性 (S_{21}) が極大を示す。この周波数を共振周波数 (単位: Hz) とよぶ。真空時の共振周波数はセルの形状・材質・温度に依存するが、細孔内に物質が入ると共振周波数は真空時よりも低周波数側にシフトする。本研究ではセルの細孔内に試料を充填したときの共振周波数と Q 値を測定し、共振周波数と Q 値から得られる半値幅 (単位: Hz) を用いて複素誘電率を計算し、複素誘電率の実部を試料の静誘電率とした。

セルを恒温槽内に置き、真空ポンプを用いてセルおよび配管内を真空にした。真空時のセルの共振周波数と半値幅を 10 °C ~ 70 °C の範囲で測定し、温度依存性を考慮した装置定数を決定した。真空での測定後、セルにヘリウムを充填し、共振周波数と半値幅を 10 °C ~ 40 °C, 10 ~ 100 bar の温度・圧力範囲で測定し、圧力依存性を考慮した装置定数および、装置定数によって得られたヘリウムの静誘電率に対するデータの健全性を検証した。装置定数の決定とデータの健全性の検証ののち、ジフルオロメタン (CH₂F₂, 冷媒記号: R32) の静誘電率を 10 °C ~ 70 °C, 10 ~ 80 bar の温度・圧力下で測定した。R32 の静誘電率をデータベース化するために、R32 の密度[1]を用いて分極率を求めた。気相の R32 の分極率は、密度のビリアル展開[2]で相関できるものとし、ビリアル係数を求めた。液相の R32 の分極率は、飽和液密度からの偏倚を考慮した補正[2]を用いて相関した。

R32 の実験に続いて、CO₂ + R32 混合系の静誘電率を測定した。本研究期間では、CO₂: R32 = 2: 8 [mol: mol]と CO₂: R32 = 8: 2 [mol: mol]の2組成について、R32 と同様の温度・圧力範囲の均一気相および均一液相を対象とした。

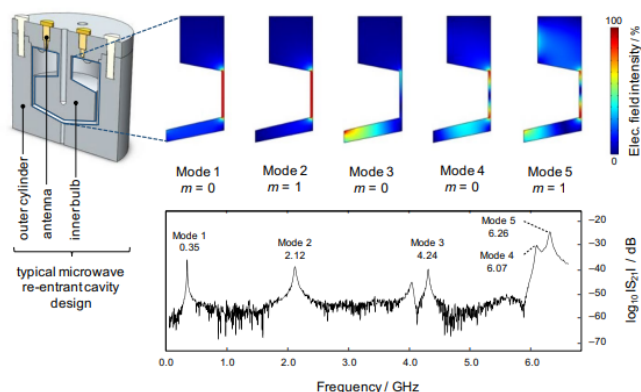


Fig. 1. マイクロ波空洞共振セルと真空時の伝送特性の周波数変化

[1] R. Tillner-Roth and A. Yokozeki, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 1273-1328 (1997).

[2] C. C. Sampson, et al., *J. Chem. Thermodyn.*, **128**, 148-158 (2019).

7 研究結果・成果

7.1. マレーシア工科大学における研究成果

マレーシア工科大学では相平衡物性に関する研究交流が主な目的であったが、令和5年4月14日に Research Sharing Session を開催し、”Solution Chemistry and Microscopic Solution Structure” の題目で、日本での研究活動について紹介し、化学工学系教員および大学院生と意見交換した (Fig. 2)。



Fig. 2. Research Sharing Session の Poster

7.2. 西オーストラリア大学における研究結果・成果

(1) R32 の静誘電率

R32 の静誘電率を密度に対してプロットしたものを Fig. 3 に示した。R32 の静誘電率は気相・液相ともに密度の増大に伴って大きくなっていることがわかる。(7.2.1) 式に示す Kirkwood の式を用いて分極率 P を計算し、Fig. 4 に示した。

$$P = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{(2\varepsilon_r + 1)(\varepsilon_r - 1)}{9\varepsilon_r} \quad (7.2.1)$$

この式において、 ρ は密度、 ε_r は静誘電率を表す。気相中では分極率を密度に対してビリアル展開[2]し、(7.2.2) および (7.2.3) 式を用いて相関した。

$$P = A_\varepsilon(1 + b_\varepsilon\rho + c_\varepsilon\rho^2) \quad (7.2.2)$$

$$A_\varepsilon = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha_e + \frac{\mu_e^2}{3k_B T} \right) \quad (7.2.3)$$

これらの式において、 $A_\varepsilon, b_\varepsilon, c_\varepsilon$ はパラメータ、 N_A はアボガドロ数、 ε_0 は真空の誘電率、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 α_e は体積分極率、 μ_e は双極子モーメントを表す。一方、液相中においては (7.2.4) 式で示す補正を加えた。

$$P = A_\varepsilon + \left(\frac{a_0}{T} + a_1 \right) + B_\varepsilon^{\text{sat}}(\rho - \rho^{\text{sat}}(T)) \quad (7.2.4)$$

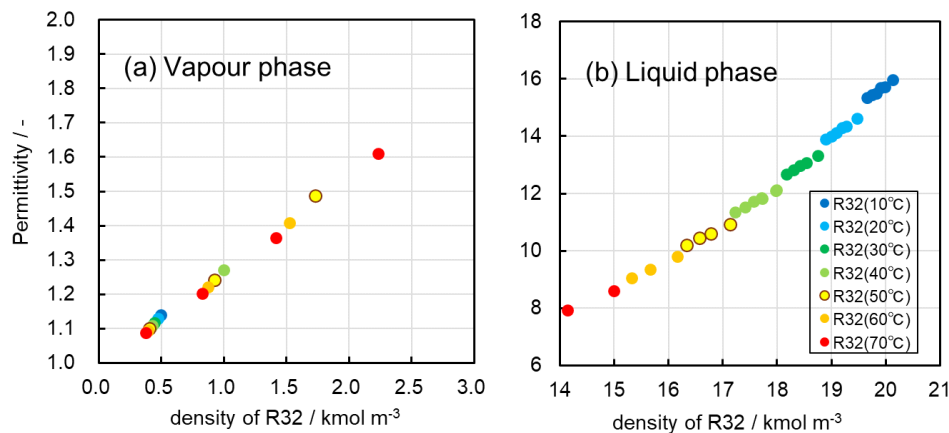


Fig. 3. R32 の静誘電率に対する密度依存性

(様式D-2)

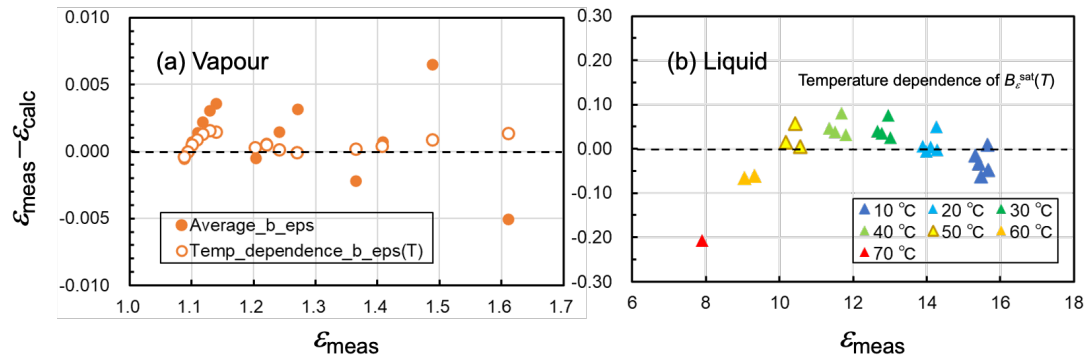


Fig. 4. R32 の静誘電率の実測値に対する相関による計算値からの偏倚

ここで, a_0, a_1 は温度補正に関するパラメータ, B_ϵ^{sat} は飽和液密度からの偏倚に対するパラメータ, $\rho_{\text{sat}}(T)$ は温度 T における飽和液密度を表す。 B_ϵ^{sat} に対しても気相と同様に温度依存性を考慮した。相関から得られた静誘電率の計算値 ϵ_{calc} と実測値 ϵ_{meas} との偏倚を Fig. 5 に示した。R32 の静誘電率の計算値は実測値を良好に相関することができた。この内容については, 国際学会 22nd Symposium of Thermophysical Properties (2024 年 6 月に開催) にて発表する予定であり, 学術誌への投稿準備中である。

(2) CO₂ + R32 系の静誘電率

CO₂: R32 = 2: 8 [mol:mol]と CO₂: R32 = 8: 2 [mol:mol]の 2 組成について, CO₂ + R32 系の静誘電率に対する密度依存性を Fig. 5 に示した。混合系の密度は NIST のデータベースに基づき REFPROP®を用いて計算したものを使用した。いずれの混合系についても密度の上昇に伴って静誘電率は増加していることが分かった。とくに, 均一気相系における混合系の静誘電率は温度依存性が非常に小さく, 密度に大きく依存していることが分かった。相関手法については検討中である。CO₂: R32 = 2: 8 [mol:mol]の系については, 学会および学術誌での発表を検討している。また, 研究期間に実現できなかったが, マイクロ波空洞共振セルを用いた相平衡測定を本学でも検討中である。

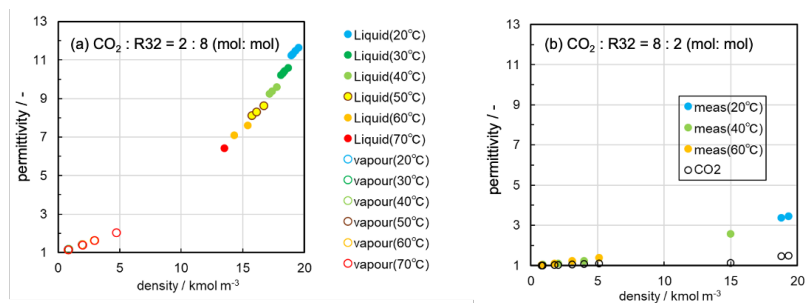


Fig. 5. CO₂+R32 混合系の静誘電率の密度依存性

以 上