

東京大学大学院新領域創成科学研究科  
人間環境学専攻

2019 年度

修士論文

HFO-1123 冷媒の不均化反応の抑制に  
関する研究

2020 年 2 月 6 日提出

指導教員 飛原 英治 教授 印

学籍番号 47186716

張 之華

# 目次

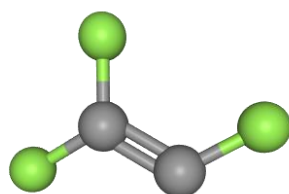
第1章 序論	4
1.1 背景	4
1.2 先行研究	5
1.3 研究目的	5
第2章 熱理論による不均化反応解析	7
2.1 燃焼理論	7
2.1.1 最小着火エネルギーの理論式	8
2.1.2 燃焼理論の修正式	11
2.1.3 熱モデル	14
2.2 抑制剤の抑制メカニズム	16
第3章 不均化反応実験	18
3.1 実験概要	18
3.1.1 モリブデン細線による溶断法	19
3.1.2 放電法	20
3.2 実験装置	22
3.3 実験手順	31
第4章 実験結果及び考察	32
4.1 圧力変化の波形及び判定結果	32
4.1.1 純冷媒の実験結果	32
4.1.2 R32 混合ガスの実験結果	36
4.1.3 CF <sub>3</sub> I 混合ガスの実験結果	41
4.1.4 CF <sub>3</sub> I、R32 3 組成混合ガスの実験結果	45
4.2 二色法による火炎温度測定の結果	51
4.3 反応後生成ガス組成分析の結果	55
第5章 抑制剤の評価	61
5.1 はじめに	61
5.2 R32 の抑制効果	63
5.3 CF <sub>3</sub> I の抑制効果	64
5.4 抑制剤の相乗効果	65
第6章 結論	66
参考文献	68

謝辭 ..... 70

# 第1章 序論

## 1.1 背景

冷凍および空調の分野では、冷媒としてクロロフルオロカーボン (CFC) およびハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) を使用することによる成層圏オゾン層の枯渇を防止するため代替冷媒の開発が促進されてきた<sup>[1]</sup>。しかし、HFC 冷媒はオゾン層破壊係数 (ODP) が低い、高い地球温暖化係数 (GWP) が原因で地球温暖化の原因物質として規制対象になっている。モントリオール議定書が改正され、HFC 冷媒のフェーズダウンが決定した後、国連加盟国はハイドロフルオロオレフィン (HFO) などの低 GWP 冷媒、および自然冷媒への転換が要求されている<sup>[2]</sup>。大気中で分解されやすく寿命が短い物質は GWP 値が小さくなるが、このことは大気中での反応性が高いことを意味している。そのため新規冷媒として期待されている冷媒は多くの場合、従来之物に比べ化学反応性が相対的に高く、燃焼性が高く自己分解反応が発生するなどの欠点を持っている<sup>[3]</sup>。



3D model of HFO-1123

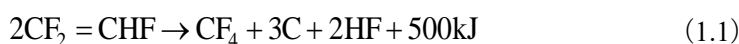
Fig. 1.1 HFO-1123 の化学構造

HFO-1123 の化学式は  $C_2HF_3$  となり、ハイドロフルオロオレフィン (HFO) と呼ばれる物質で、分子内に塩素を含まないためオゾン層破壊する影響がとほんとない。また HFO-1123 は Fig. 1.1 のように分子内に炭素間で二重結合をもつため化学的な安定性が低く空気中の寿命が短い。Table 1.1 に示されているように、HFO-1123 は非常に低い GWP と ODP を持っている。HFO-1123 の GWP 値は現在家庭用ルームエアコンで広く使用されている HFC 冷媒 HFC-32 (R32) に比べ極めて小さいため冷凍および空調の分野では有望な次世代冷媒として期待されている。また HFO-1123 の沸点が R32 とほとんど変わらないため、R32 の代替冷媒としても期待されている。

Table 1.1 各冷媒の ODP 値と GWP 値

	HFC-410A	HFC-32	HFO-1123
ODP	0	0	0.0
GWP	2090	675	0.3

しかしながら、HFO-1123 は酸素など他の物質が無くても高温高压条件下で外部からエネルギーを投入された時に Eq. 1.1 のような不均化反応を起こすことが知られている<sup>[4]</sup>。これは急激な圧力と温度の上昇を伴う自己分解反応である。HFO-1123 の不均化反応は次世代冷媒として安全に使うには無視できない課題である<sup>[5]</sup>。



HFO1123 を次世代冷媒としてエアコンで使用する場合、この不均化反応により事故が起きることが考えられる。HFO1123 の不均化反応は、高温高压の条件下で外部からエネルギーが投入されると伝播し始める反応である。そのためエアコンが正常に運転する場合、不

均化反応が起きないため HFO1123 を冷媒として使用しても危険が生じることはない。しかし人為的なミスや機械の故障が理由で、HFO1123 の不均化反応が伝播し事故へ繋がる可能性がある。

NEDO プロジェクト「高効率ノンフロン型空調機器技術の開発」において、HFO1123 使用時の自己分解反応のリスク評価が行われている。ここでは HFO1123 を一定速エアコンで冷媒として使用時に起こりえる事故シナリオとして、次のようなものが考えられている。まず、エアコンの据え付け時に人的ミスで三方弁を開け忘れ、その状態で暖房運転を開始し、圧縮機や制御部の安全装置が働かない。そして断続運転などを繰り返した後、故障や暴走から圧縮機が常時通電状態になり、その時の温度上昇から圧縮機でのストールが生じる。その後、過電流開閉器の接点短絡が重なり保護装置として機能せず過電流によりモーター部が発熱、温度上昇によりモーター巻線の絶縁が破壊され電流スパークなどの高エネルギーが発生し HFO1123 の不均化反応が開始する。このリスク評価では、事故発生確率が  $1.79 \times 10^{-9}$  (件/年) と計算され、安全性を担保するには、事故発生確率を更に下げる必要がある<sup>[6]</sup>。

## 1.2 先行研究

本研究の先行研究としては黒川がモリブデン細線による溶断法で HFO-1123 の不均化反応実験を行い、結果から HFO-1123 の不均化反応が伝播を境界条件がどの辺りにあるのかを明らかにした。また純冷媒に R32 とプロパンを混合し、その抑制効果を確認した。熱理論も視点から HFO-1123 不均化反応の評価も行い、実験結果を用いて最小着火エネルギーの理論式の妥当性を検討した<sup>[7]</sup>。

また HFO-1123 の開発者である AGC は耐圧 80MPa、耐熱 400°C で容積が 304cc のハステロイ製実験容器内で白金線を溶断してエネルギーを投入する溶断法により HFO-1123 と他物質の混合ガスが試験温度 215°C、試験圧力 10MPa の条件で爆発的な不均化反応が起きるかどうかを調べた。混合ガスの熱容量が HFO-1123 の不均化反応が伝播して行くかどうかを考える上で重要な因子であることを明らかにしている。また、HFO-1123 の不均化反応実験で観察できるのは爆発したか、あるいは爆発しなかったかのどちらかであるが、その背後には爆発確率というものが存在する。AGC は HFO-1123 の不均化確率を算出するために容積が 650cc、耐圧 50MPa、耐熱 400°C まで耐えられるハステロイ製の実験容器を用いて、試験温度 100°C、試験圧力 1MPa の実験条件で放電法を着火法として選択し実験を行った。242 回の実験結果から不均化反応が起きる確率と着火エネルギーの関係を求めた。従来安全性の基準として使われてきた最小着火エネルギーと 1% の爆発の確率は同じであることから HFO-1123 の最小着火エネルギーは 6.3J で炭化水素の爆発の最小着火エネルギーの 1000 倍程度であることを明らかにした<sup>[8][9]</sup>。

## 1.3 研究目的

HFO-1123 を実用化した時のことを考えると、エアコンのコンプレッサー内のモーターで、巻き線間のショートや電線のカバーの疲労が原因で起きる放電により不均化反応が伝播し、事故へ繋がる可能性がある。次世代冷媒として安全に使用するには HFO 繋がる可能の安全性評価が必要となる。まず不均化反応が起こる条件を明らかにするとともに、反応を抑制する技術を開発する必要がある。HFO-1123 の不均化反応は、未反応ガスの温度および圧力に影響される。先行研究より、HFO-1123 に冷媒 R32 を混合することで HFO-1123 の不均化反応が抑制されることが明らかとなっている<sup>[10]</sup>。本研究では、HFO-1123 の抑制を目的として以下の研究を行った。

- (1) 不均化反応の着火法として、細線溶断法と放電法がある。HFO-1123 の不均化反応の伝播条件について、両者の違いを明らかにする。
- (2) HFO-1123 の抑制剤として、R32 と  $\text{CF}_3\text{I}$  を取り上げ、HFO-1123、R32、 $\text{CF}_3\text{I}$  の 3 成分系の濃度を変化させて、不均化反応の抑制効果を明らかにする。
- (3) 燃焼反応でよく使われる熱モデルを参考に、不均化反応の伝播条件を考察する。熱モデルにおいては、火炎温度が重要なパラメータであるので、実験容器の窓部から高速カメラを用いて撮影した火炎動画から火炎温度を解析する。
- (4) 添加物による不均化反応の抑制メカニズムを考える時には、反応経路の検討が重要である。そのため反応ガスのサンプルを採取し、GC-MS で定性分析を行いガスの組成についても調査を行う。

## 第2章 熱理論による不均化反応解析

HFO-1123 の不均化反応の熱理論モデルを構築することができれば、様々な初期温度と初期圧力条件で HFO-1123 の不均化反応が伝播する境界条件（境界線）が明らかになる。また熱理論の視点から抑制剤の抑制メカニズムが不均化反応が伝播するプロセスに対してどう影響を与えるかを検討することも期待される。これは抑制メカニズムが異なる抑制効果を同時に混合した混合ガスの有望な組成を探し出すことに貢献できる。本研究では既存の燃焼反応の理論モデルで HFO-1123 の不均化反応が伝播するプロセスを説明できるか検討した。

### 2.1 燃焼理論

まずは黒川の研究結果に従って燃焼理論で HFO-1123 の不均化反応が伝播する境界条件について理論解析を行った<sup>[7]</sup>。

可燃性ガスの最小着火エネルギーの理論式は Eq.2.1 のような式が知られている<sup>[11][12]</sup>。この理論では燃焼反応は消火距離  $d_{min}$ 、未反応ガスの温度  $T_u$ 、既反応ガスの温度  $T_b$ 、未反応ガスの各物性値から定められる最小着火エネルギー  $E_{min}$  値がある。この最小着火エネルギー  $E_{min}$  を上回るエネルギーが投入された時は燃焼反応が伝播し、下回る時は燃焼反応が伝播しないと説明される。

$$E_{min} = \frac{1}{6} \pi d_{min}^3 \rho_u C_p (T_b - T_u) \quad (2.1)$$

$E_{min}$	最小着火エネルギー
$d_{min}$	消火距離
$\rho_u$	密度
$C_p$	比熱
$T_b$	断熱火炎温度
$T_u$	未反応ガス温度

火炎の伝播について、熱理論(Williams 1985)に基づき、火炎面から生じるエネルギー Eq.2.2 と火炎面から未燃ガスへ奪われるエネルギー Eq.2.3 のバランスを考え火炎帯厚さを Eq.2.4 のように表すことができる<sup>[13]</sup>。また消火距離  $d_{min}$  と火炎帯厚さ  $\delta$  との比例関係を仮定することで Eq.2.5 の式が得られる。

$$Q_{gen} = \rho_u C_p (T_b - T_u) S_u \quad (2.2)$$

$$Q_{lost} = \lambda (T_b - T_u) / \delta \quad (2.3)$$

$$\delta = \frac{\lambda}{S_u \rho_u C_p} \quad (2.4)$$

$$d_{min} \propto A \frac{\lambda}{S_u \rho_u C_p} \quad (2.5)$$

$S_u$	燃焼速度
$\delta$	火炎帯厚さ
$\lambda$	熱伝導率
$A$	比例定数

ここで消火距離の式 Eq.2.5 を最小着火エネルギーの理論式 Eq.2.1 に代入すると Eq.2.6 の式が得られる。

$$E_{min} \propto \frac{\lambda^3}{S_u^3 \rho_u^3 C_p^3} \rho_u C_p (T_b - T_u)$$

$$= \frac{\lambda^3}{S_u^3 \rho_u^2 C_p^2} (T_b - T_u) \quad (2.6)$$

燃焼速度は熱理論より Eq.2.7 となる<sup>[14][15]</sup>。この式を Eq.2.6 に代入すると Eq.2.8 が得られる。ここで燃焼反応の総括反応のアレニウスの式 Eq.2.9 を Eq.2.8 に代入することで最小着火エネルギーの理論式は Eq.2.10 のようになる。

$$S_u = \frac{1}{\rho} \sqrt{\frac{\lambda \omega}{C_p}} \quad (2.7)$$

$$E_{min} \propto \frac{\lambda^{\frac{3}{2}} \rho_u}{C_p^{\frac{1}{2}} \omega^{\frac{3}{2}}} (T_b - T_u) \quad (2.8)$$

$$\omega = D p^N \exp(-E/RT_b) \quad (2.9)$$

$$E_{min} = B \frac{\lambda^{\frac{3}{2}} \rho_u}{C_p^{\frac{1}{2}} p^{\frac{3}{2}N} \exp(-1.5E/RT_b)} (T_b - T_u) \quad (2.10)$$

$\omega$	反応速度
$p$	圧力
$N$	反応次数
$E$	反応の活性化エネルギー
$R$	一般ガス定数
$D, B$	比例定数

## 2.1.1 最小着火エネルギーの理論式

### (1) 最小着火エネルギー温度圧力依存性の検討

先行研究と同じように最小着火エネルギー $E_{min}$ の式 Eq.2.10 を用いて最小着火エネルギーの温度圧力依存性について計算を行った<sup>[7]</sup>。計算する際は反応次数 $N$ と比例定数 $B$ を1にし不均化反応の活性化エネルギー $E$ は定数とした、また必要な物性値（未燃焼ガスの密度 $\rho_u$ 、熱伝達率 $\lambda$ 、定圧比熱 $C_p$ ）は REFPROP を用いて 400K から 600K の範囲で近似した。本研究では既反応ガスの温度 $T_u$ は温度測定未燃焼ガスの密度 $\rho_u$ 、熱伝達率 $\lambda$ 、定圧比熱 $C_p$ は Eq.2.11、Eq.2.12 と Eq.2.13 となる。これで Eq.2.10 は Eq.2.14 のように未燃焼ガスの温度 $T_u$ と圧力 $p$ から最小着火エネルギー $E_{min}$ を求めることができる。

$$\lambda = 19 + 0.04T_u \quad (2.11)$$



$$\rho_u = 0.0518T_u + 40.566 \quad (2.12)$$

$$C_p = 0.65 + 0.001T_u \quad (2.13)$$

$$E_{min} = H \frac{(19 + 0.04T_u)^3 (0.0518T_u + 40.566)}{(0.65 + 0.001T_u)^{\frac{1}{2}} p^{\frac{3}{2}N}} (1623 - T_u) \quad (2.14)$$

H	比例定数
---	------

上記の式を基に最小着火エネルギー $E_{min}$ の圧力と温度依存性について計算を行った。計算で得た結果の具体的な与えではなく等最小着火エネルギー線の傾きに注目した。

HFO-1123 の不均化反応の最小着火エネルギーの温度依存性計算結果は Fig. 2.1.1 のようになる。この計算結果から四つの圧力条件の結果すべてが温度の上昇に対して最小着火エネルギーが低下する傾向である。これは初期温度条件が上昇すると HFO-1123 の不均化反応が伝播し易いことを意味している。溶断法で行った HFO-1123 の不均化反応実験の結果から HFO-1123 は初期温度条件が上昇すると伝播し易くなる結果と一致している。黒川の先行研究で行った最小着火エネルギー $E_{min}$ の温度依存性計算結果は実験結果とは異なり初期温度条件が上昇すると最小着火エネルギーが低下するのではなく逆に上昇する計算結果が得られていた。原因としては REFPROP から HFO-1123 の物性値を代入する方法が異なっているため実験結果と逆の結果が得られたと考えられる。

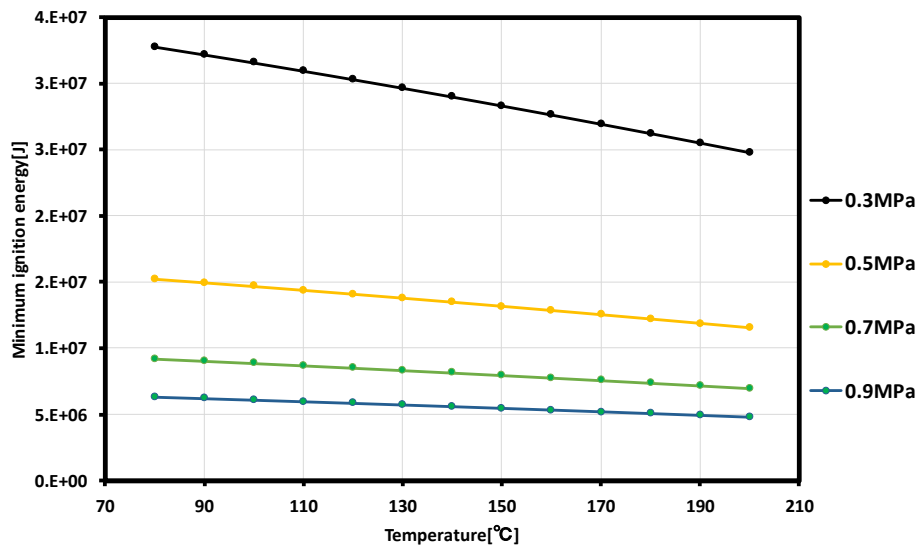


Fig. 2.1.1 最小着火エネルギー $E_{min}$ の温度依存性計算結果

HFO-1123 の不均化反応の最小着火エネルギーの圧力依存性の計算結果は Fig. 2.1.2 のようになる。この計算結果から三つの温度条件の結果すべてが圧力の上昇に対して最小着火エネルギーが低下する傾向である。これも同じく初期圧力条件が上昇すると HFO-1123 の不均化反応が伝播し易くなることを意味している。同じく溶断法で行った HFO-1123 の不均化反応実験の結果から HFO-1123 は初期圧力条件が上昇すると伝播し易くなる結果と一

致している。

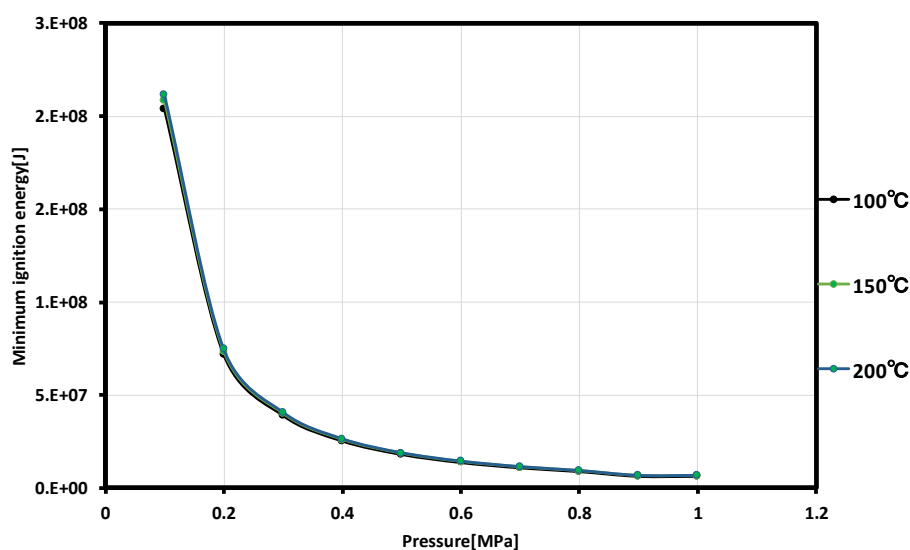


Fig. 2.1.2 最小着火エネルギー $E_{min}$ の圧力依存性計算結果

## (2) 最小着火エネルギーの理論式による不均化反応の評価

先行研究では最小着火エネルギー温度依存性の結果が実験結果と異なっていたため最小着火エネルギーの式を修正してから不均化反応の評価を行っていたが本研究では最小着火エネルギーの理論式 Eq.2.14 に基づき不均化反応の評価を行った<sup>[7]</sup>。計算方法としては溶断法の不均化反応実験で得た初期温度条件が 150°C の時の HFO-1123 の不均化反応が伝播する境界圧力条件が 0.78MPa であったため、反応次数  $N$  を 1 から 5 まで変えてこの実験条件の点を通る等最小着火エネルギー線をプロットし、その結果を溶断法での実験条件と比較した。具体的な計算手順としては以下のようなになる。

- ① 溶断法の実験条件（初期温度条件が 150°C、初期圧力条件が 0.78MPa）を Eq.2.14 に代入し最小着火エネルギー $E_{min}$ を計算する。
- ② 比例定数  $H$  と反応次数  $N$  を 1 にし、Eq.2.14 から①で得られた最小着火エネルギー $E_{min}$ と等しい最小着火エネルギー $E_{min}$ の温度と圧力を逆算し、その結果を線で結ぶ。
- ③ 反応次数 $N$ を 1 から 5 まで 1 刻みで変えて計算を行なう。

計算結果は Fig. 2.1.3 に示し、結果から反応次数 $N$ が 5 である時、溶断法で得た実験結果と一致しているように見える。

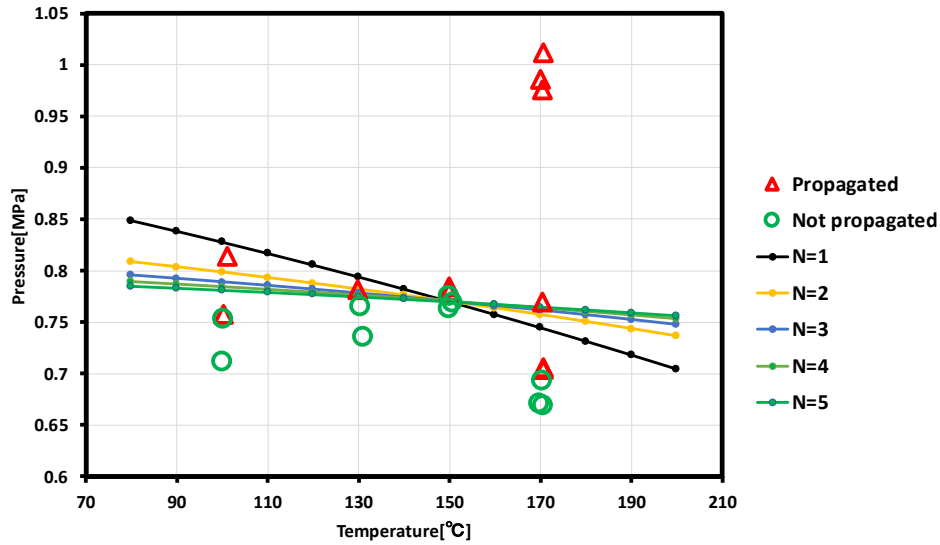


Fig. 2.1.3 最小着火エネルギー $E_{min}$ の理論式による HFO-1123 の評価

### 2.1.2 燃焼理論の修正式

黒川が行った先行研究では最小着火エネルギーの温度依存性が実際の HFO-1123 不均化反応の実験結果と異なっていたため最小着火エネルギーの修正式を考えた<sup>[7]</sup>。本研究では最小着火エネルギーの修正式についても温度圧力依存性を検討し、その後最小着火エネルギーの修正式を用いて HFO-1123 の不均化反応を評価した。

先行研究では実験により消炎距離と燃焼速度の関係式 Eq.2.15 を Eq.2.1 に代入すると最小着火エネルギーの理論式は Eq.2.16 になる<sup>[16]</sup>。

$$d_{min} = 50.16 \frac{1}{(\rho_u S_u)^{0.847}} \quad (2.15)$$

$$E_{min} = \frac{B}{\lambda^{1.2705} p^{1.2705N} \exp(-1.2705E/RT_b)} C_p^{2.2705} \rho_u (T_b - T_u) \quad (2.16)$$

上記と同じように REFPROP から必要な物性値を 400K から 600K の範囲内で近似した後 Eq.2.16 に代入すると最小着火エネルギーの修正式は Eq.2.17 のようになる。

$$E_{min} = G \frac{(0.65 + 0.001T_u)^{2.2705} (0.0518T_u + 40.566)}{(19 + 0.04T_u)^{1.2705} p^{1.2705N}} (1623 - T_u) \quad (2.17)$$

G

比例定数

#### (1) 最小着火エネルギー修正式温度圧力依存性の検討

上記をと同じように Eq.2.17 を基に最小着火エネルギー $E_{min}$ の圧力と温度依存性について計算を行った。

最小着火エネルギー $E_{min}$ の温度依存性の計算結果は Fig. 2.1.4 のようになる。この計算結果から四つの圧力条件の結果すべてが温度の上昇に対して最小着火エネルギーが低下する

傾向である。これは初期温度条件が上昇すると HFO-1123 の不均化反応が伝播しやすいことを意味している。溶断法で行った HFO-1123 の不均化反応実験の結果から HFO-1123 は初期温度条件が上昇すると伝播し易くなる結果と一致している。またこの結果は最小着火エネルギー  $E_{min}$  の理論式 Eq.2.14 の温度依存性計算結果と同じ結果が得られた。

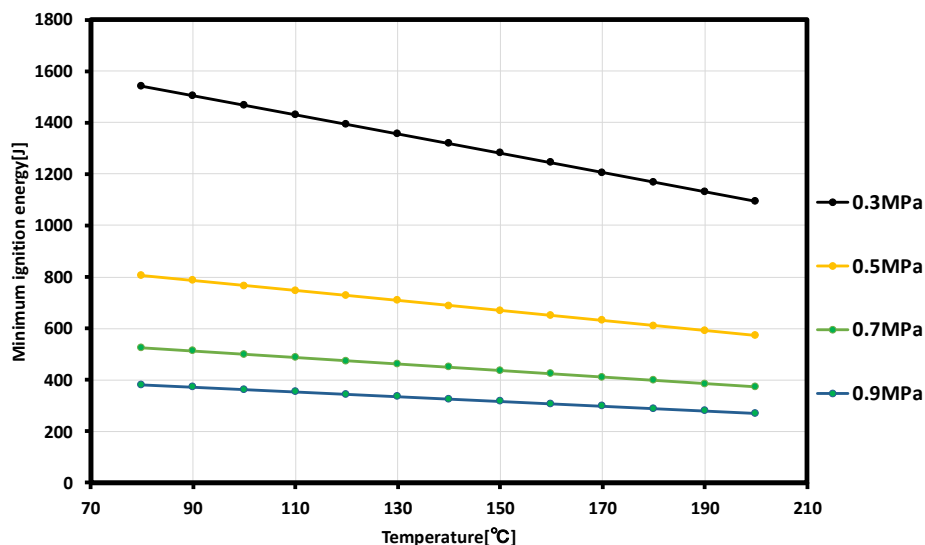


Fig. 2.1.4 最小着火エネルギー  $E_{min}$  修正式温度依存性の計算結果

HFO-1123 の不均化反応の最小着火エネルギーの圧力依存性の計算結果は Fig. 2.1.5 のようになる。この計算結果から三つの温度条件の結果すべてが圧力の上昇に対して最小着火エネルギー  $E_{min}$  が低下する傾向である。これも同じく初期圧力条件が上昇すると HFO-1123 の不均化反応が伝播し易くなることを意味している。同じく溶断法で行った HFO-1123 の不均化反応実験の結果から HFO-1123 は初期圧力条件が上昇すると伝播し易くなる結果と一致している。これも同じく最小着火エネルギー  $E_{min}$  の理論式 Eq.2.14 の圧力依存性計算結果と同じ結果が得られた。

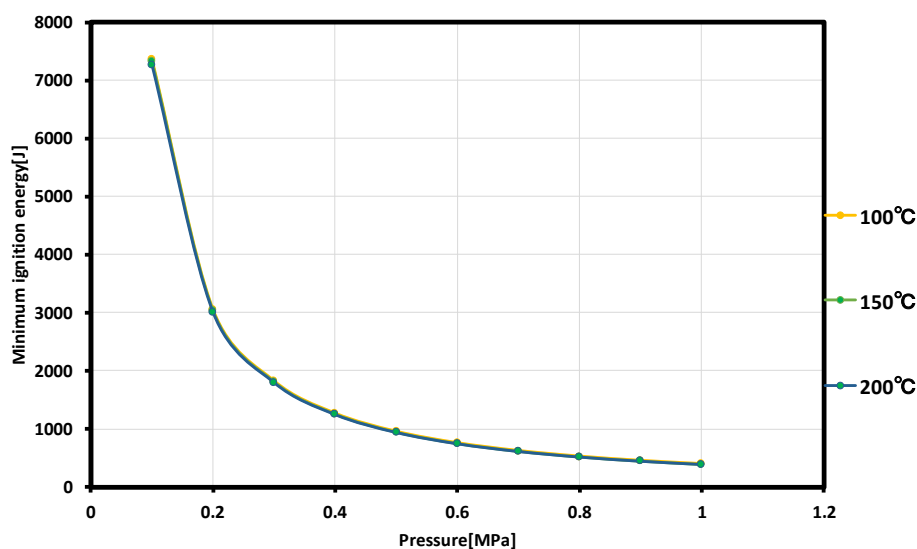


Fig.2.1.5 最小着火エネルギー  $E_{min}$  修正式圧力依存性の計算結果

## (2) 最小着火エネルギーの $E_{min}$ 修正式による不均化反応の評価

本研究では最小着火エネルギー $E_{min}$ の修正式 Eq.2.17 に基づき HFO-1123 の不均化反応を評価した。評価は 2.1.1 で述べた方法で行った、計算結果を Fig. 2.1.6 に示す。同じく計算結果から反応次数 $N$ が 5 である時、溶断法で得た実験結果と一致しているように見える。

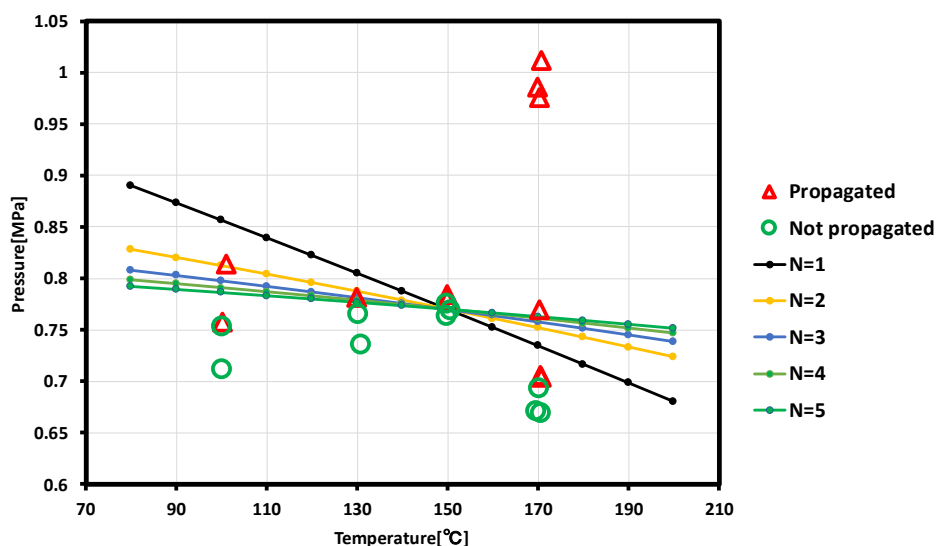


Fig. 2.1.6 最小着火エネルギー $E_{min}$ の修正式による HFO-1123 の評価

また R32 のような HFO-1123 の不均化反応に不活性なガスを混合して HFO-1123 の不均化反応の伝播を抑制する熱希釈効果を最小着火エネルギー $E_{min}$ の理論式あるいは修正式で考えてみると式に代入する未燃焼ガスの圧力 $p$ は HFO-1123 の分圧となるので、R32 の混合量と混合ガスの HFO-1123 の不均化反応が伝播する境界圧力条件が純冷媒の結果に対しての倍率は Fig. 2.1.7 のようになる。実験結果の内 40wt%R32 を混合した結果は実験条件の最高初期圧力条件が 2.054MPa であるため実際の HFO-1123 が伝播する境界圧力条件はそれ以上である。計算で得た結果とアーク放電法で得た実験結果とは一致しなかった。実験結果では R32 の混合量がある一定値を超えると熱希釈効果による希釈効果が急激に高まる。

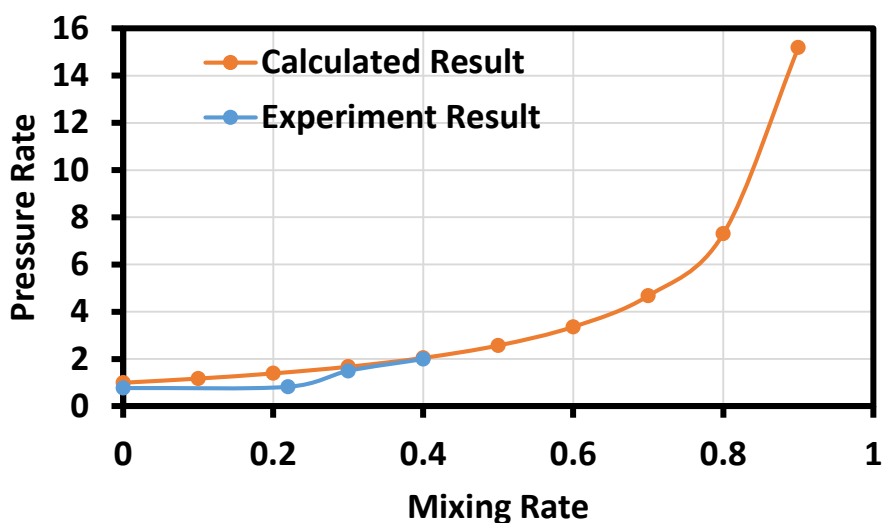


Fig. 2.1.7 R32 の混合量と不均化反応が伝播する境界圧力条件の倍率の関係

### 2.1.3 熱モデル

先行研究では 100°C、1MPa の条件の時の HFO-1123 の不均化反応の最小着火エネルギーを 6.3J と求めたが、初期温度と圧力条件が変わると最小着火エネルギーも変わる<sup>[8]</sup>。本研究では熱理論に従って最小着火エネルギーによる不均化反応の評価を改善するために Fig.2.1.8 のような熱モデルを考えた<sup>[14][17]</sup>。理論式と修正式では未知であったパラメータ反応次数  $N$  と活性化エネルギー  $E$  を求めようとした。

HFO-1123 の不均化反応が伝播する熱モデルは以下のように考えた。

- ① 初期状態には半径が  $r_b$  の火炎球がある。
- ② 一定の時間  $dt$  後既反応ガスと未反応ガスの境界である火炎面は  $r_b + S_u dt$  まで伝播する。
- ③ 半径が  $r_b$  から  $r_b + S_u dt$  までの間の未反応ガスが  $T_u$  から  $T_b$  まで等圧膨張する。この時火炎面は  $r_b + dr_b$  まで伝播する。
- ④ 無限大な空間ではなく半径が  $a$  の空間内であるため断熱圧縮を考える。最終的に一定の時間  $dt$  後火炎面は  $r_b + dr_b'$  まで伝播したと修正される。

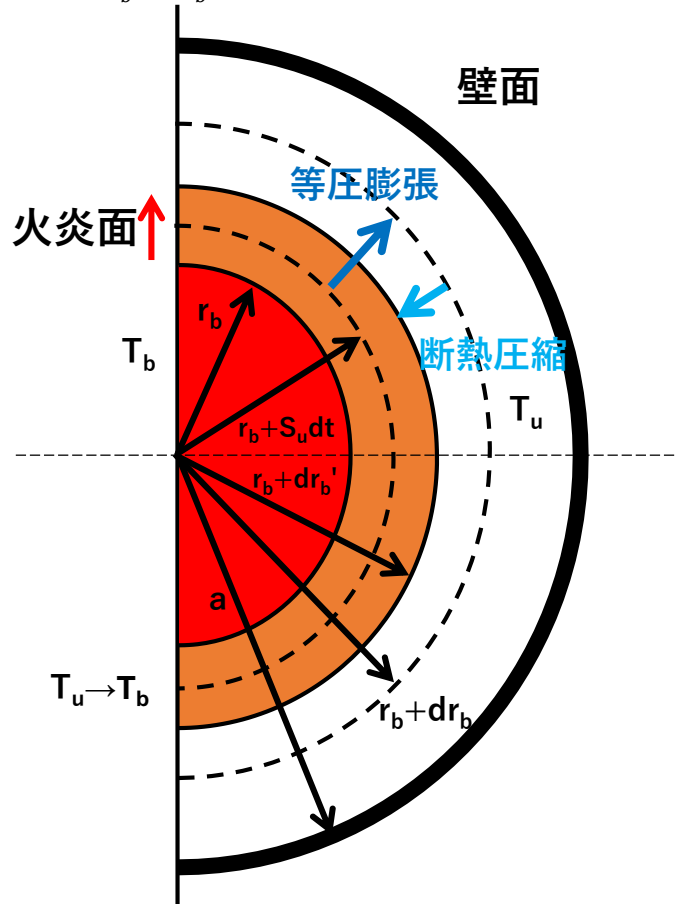


Fig. 2.1.8 HFO-1123 の不均化反応が伝播プロセスの熱モデル

未反応ガスの等圧膨張は Eq.2.18 使った計算し、また既反応ガス ( $r_b + dr_b \rightarrow r_b + dr_b'$ ) 及び未反応ガス ( $r_b + S_u dt \rightarrow r_b + dr_b'$ ) の断熱圧縮はそれぞれ Eq.2.19 と Eq.2.20 で計算する。また未反応ガスと既反応ガスの比熱比が同じだと仮定し、近似して式を整理すると Eq.2.21 の結果が得られる。

また質量保存の式 Eq.2.22、火炎面前後の熱バランスから Eq.2.23 が得られる。この二つ

の式から燃焼速度を Eq.2.24 と Eq.2.25 求めることができる。

反応速度は Eq.2.26 のようにアレニウスのから求めることができる。これを燃焼速の式 Eq.2.24 に代入すると燃焼速度の式は Eq.2.27 のようになる。この式を Eq.2.21 に代入すると Eq.2.28 が得られる。

$$\frac{T_u}{V_u} = \frac{T_b}{V_b} \quad (2.18)$$

$$\frac{dP}{P} = -\gamma_b \frac{dV_b}{V_b} \quad (2.19)$$

$$\frac{dP}{P} = -\gamma_u \frac{dV_u}{V_u} \quad (2.20)$$

$$\frac{dP}{P dt} \approx \frac{3\gamma \left(\frac{T_b}{T_u} - 1\right) S_u r_b^2}{a^3} \quad (2.21)$$

$$S_u \rho_u = \omega \delta \quad (2.22)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{\lambda}{C_p \omega}} \quad (2.23)$$

$$S_u = \frac{1}{\rho_u} \sqrt{\frac{\lambda \omega}{C_p}} \quad (2.24)$$

$$S_u = \frac{\lambda}{C_p \rho_u \delta} \quad (2.25)$$

$$\omega = AP^N \exp(-E/RT_b) \quad (2.26)$$

$$S_u = \frac{R}{M_u} \sqrt{\frac{A\lambda}{C_p}} T_u P^{N/2-1} \exp(-E/RT_b) \quad (2.27)$$

$$r_b^2 = D \frac{dP}{dt} \frac{P^{-N/2} \exp(\frac{E}{2RT_b})}{T_b - T_u} \quad (2.28)$$

$T_b$	燃焼ガスの温度	$r_b$	燃焼ガスの半径	$a$	容器半径
$T_u$	未燃ガスの温度	$S_u$	燃焼速度	$\lambda$	熱伝導率
$\rho_u$	未燃ガスの密度	$\omega$	反応速度	$\delta$	反応帯厚さ
$\gamma$	比熱比	$E$	活性化エネルギー	$C_p$	定圧比熱
$A, D$	比例定数	$R$	一般ガス定数	$M_u$	分子量
$N$	反応次数				

このように HFO-1123 の不均化反応の熱モデルから初期の火炎球半径 $r_b$ に関する式が得られた。パラメータの内圧力上昇速度 $dP/dt$ 、未反応ガス圧力 $P$ 、未反応ガス温度 $T_u$ と既反応ガス温度 $T_b$ は実験結果から得られる。したがって上記の式は火炎球半径 $r_b$ 、反応次数 $N$ と活性化エネルギー $E$ のみの関数となる。本研究では火炎球半径 $r_b$ を反応熱などから求めることができた場合、現在はまだ検討中だがこの熱モデルに基づいて反応次数 $N$ と活性化エネルギー $E$ を求めることを期待している。

HFO-1123 の不均化反応の熱モデルを検討するため混合ガスの組成を変えて様々な初期温度と圧力条件で実験を行った。

## 2.2 抑制剤の抑制メカニズム

本研究では HFO-1123 が冷媒として実用化される時に安全に使用されるための安全性評価では純冷媒 HFO-1123 に他物質を混合することで HFO-1123 の不均化反応の伝播を抑制する抑制剤を探し出そうとした。

抑制剤としては以下の二種類の抑制メカニズムが考えられる。

- ① HFO-1123 の不均化反応に不活性な物質を混合することで HFO-1123 の分圧を下げる効果や、投入エネルギーと不均化反応の反応熱を吸収して希釈する効果（エネルギー密度の低下）がある熱希釈効果により HFO-1123 の不均化反応の伝播を抑制する抑制剤。
- ② ラジカルトラップあるいはラジカル捕捉効果により HFO-1123 の不均化反応の連鎖反応の途中で反応経路を変えて活性ラジアルを取り除くことで反応を抑制する抑制剤。

一番目の抑制メカニズムの抑制剤としては R32、プロパンガスと二酸化炭素などが考えられる。これらのガスは不均化反応には参加しないため不均化反応の不活性物質である。これらの物質は熱希釈効果による HFO-1123 の不均化反応の伝播を抑制することが期待できる。本研究では R32 をこのよくせいメカニズムの抑制剤として純冷媒 HFO-1123 と混合しその抑制効果について調べた。

二番目の抑制メカニズムの抑制剤としては  $CF_3I$ 、 $CHF_2I$ 、 $CH_2FI$ 、 $CH_3CF_2I$  などのヨウ素ラジカルを含んだハロゲン化アルキルが考えられる。これらの物質は高温状態で熱分解し (Eq.2.29)、ヨウ素ラジカルが HFO-1123 の不均化反応の連鎖反応で活性な水素のラジアルを取り除いて不均化反応の伝播を途中で抑制する (Eq.2-30、Eq.2-31) <sup>[18][19][20]</sup>。本研究ではエッチングガスと消火剤で広く使用されている  $CF_3I$  をこの抑制メカニズムの抑制剤として純冷媒 HFO-1123 に混合しその抑制効果について調べた。 $CF_3I$  は強い日照で分解するため、GWP 値は非常に低く 0.4 である<sup>[21]</sup>。





## 第3章 不均化反応実験

### 3.1 実験概要

HFO-1123 の不均化反応を観察し、不均化反応が伝播する条件の境界線について調査するための実験装置を Fig. 3.1 に示す。実験装置はステンレス鋼製耐圧容器、着火源、真空ポンプ、冷媒容器、パイプ、バルブ、および安全弁等からなる。実験方法としては室温で耐圧容器に HFO-1123 純冷媒か混合冷媒を導入し、その後鋼製圧力容器を四本の 300W のカートリッジヒーターで実験の目標温度まで加熱する。温度が目標温度まで至ってから鋼製圧力容器内の圧力を目標圧力まで調整し、圧力と温度を設定して安定化させた後に着火源に電圧を印加し実験容器内へエネルギーを投入する。着火源付近で不均化反応が開始し、それが伝播するかどうかを圧力と温度変化から判定するとともに、実験容器に設置されている上下の両方の窓部から高速カメラを用いて不均化反応が伝播する過程を観察することができる。本研究では、HFO-1123 純冷媒、また抑制メカニズムが異なる二種類の抑制剤 R32 と CF<sub>3</sub>I との混合ガスで不均化反応が伝播する境界圧力と温度条件について調査を行った、実験結果を基に各抑制剤の抑制効果を評価した。

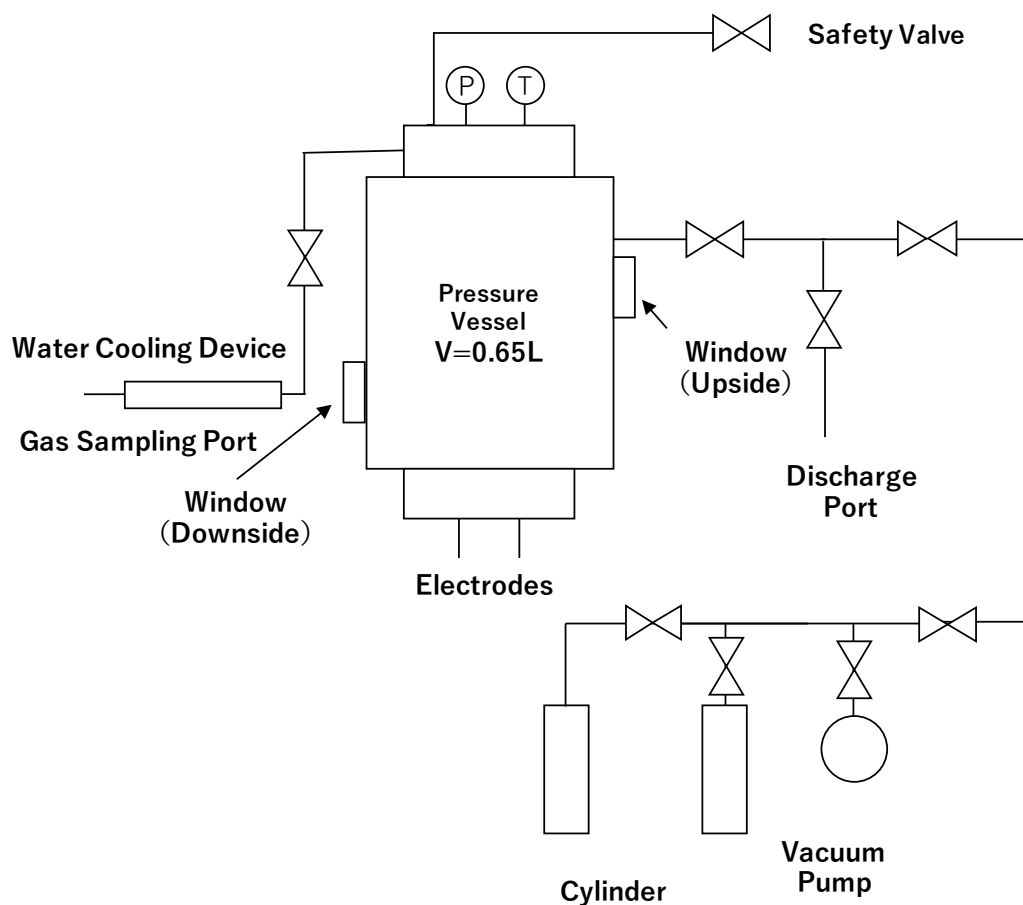


Fig. 3.1 実験装置概要

### 3.1.1 モリブデン細線による溶断法

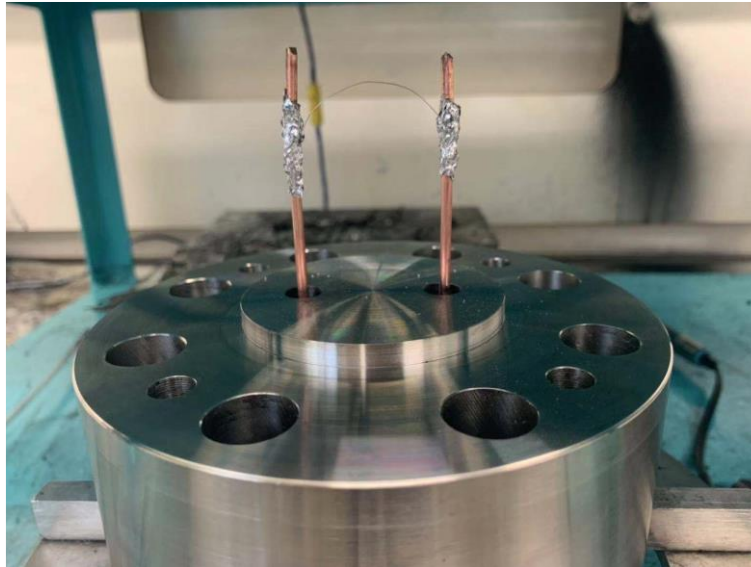


Fig. 3.1.1 モリブデン細線による溶断法

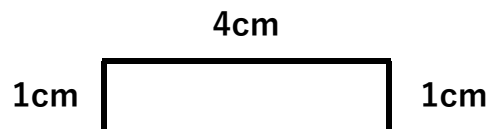


Fig. 3.1.2 ハンダ付けしたモリブデン細線（全長 6cm）

溶断法は放電法より投入エネルギーを制御し易いため、まずは溶断法を着火法として選んだ。溶断法では Fig. 3.1.1 のように圧力容器の下フタに嵌めている銅製電極の間にモリブデン細線をハンダ付けし、電極の間に電圧を印加するとモリブデン細線が溶断し実験容器内へエネルギーが投入される。本研究では Fig. 3.1.2 のような形のモリブデン細線を電極の間にハンダ付けし溶断法で投入エネルギーを 24~26J の範囲で制限した。使用したモリブデン細線の寸法は直径 0.2mm であり、ハンダ付けした後電極の間のモリブデン線の長さは 4cm となる。溶断法ではモリブデン細線の直径と長さを調整することで投入エネルギーを制御できる、また電圧を印加した直後の電流電圧の波形は Fig.3.1.3 のようになる。

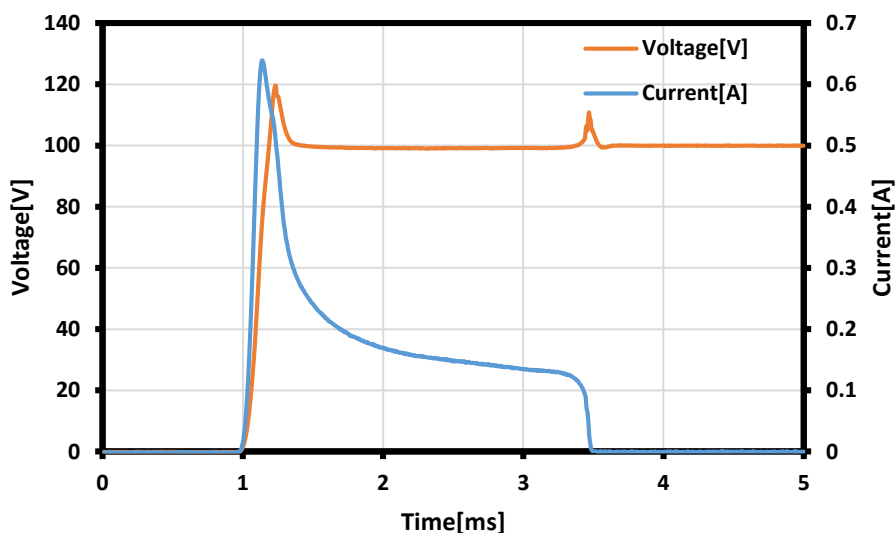


Fig. 3.1.3 溶断法の電圧を印加した直後の電流電圧の波形

### 3.1.2 放電法

本研究では着火法を実際のアエアコンのコンプレッサーのモーター内でレイヤーショートが起きた条件に近いアーク放電法に切り替えた。アーク放電法は高電圧で電極の間に不連続な絶縁破壊を発生させる火花放電と違って、低電圧で電極の間に継続的な大電流を発生する放電法である。アーク放電法では Fig. 3.1.4 に示しているように二つの銅製の渦巻電極を重ねることで電極の間を繋げた。電極の間に電圧を印加すると二つの渦巻電極の間で放電が起きやすい場所でアーク放電が起き、実験容器内へエネルギーを投入することができる。



Fig. 3.1.4 渦巻電極によるアーク放電法

アーク放電の場合印加する電圧を固定し、渦巻電極がアーク放電に伴う熱で溶ける印加時間より短い時間の範囲内で電圧の印加時間を調整することで投入エネルギーを制御できる。また渦巻電極は接触しているが完全に接続していないため、渦巻電極の間の距離によってショートが起きる場合もある。そのためアーク放電が起きたのかそれともショートが起きたのかを強いフラッシュがあるかを目で判断するか、あるいはデータロガーが取得した電流電圧の波形から判断する必要がある。Fig. 3.1.5 は空気中でショートが起きた時の電

流電圧の波形であり、Fig. 3.1.6 は空气中で理想的なアーク放電が起きた時の電流電圧の波形である。また実際に実験容器の冷媒中でアーク放電が起きた時の電流電圧の波形は Fig. 3.1.7 に示しているようになる。このように電圧値からアーク放電が起きたどうかを判断することができる。

アーク放電では電源装置で DC220V を 1.5 ms 印加し、投入エネルギーは電流電圧の積を時間積分することにより計算した。空气中の場合の投入エネルギーは 16~18J となり、実際に加熱した冷媒中の場合は絶縁抵抗が大きくなるため投入エネルギーは 20~24J になる。実験容器内で十分強いアーク放電を再現性良く再現するために、毎回まず空气中で理想的なアーク放電が再現性良く再現することを確認してから実験容器の下フタを閉めている。

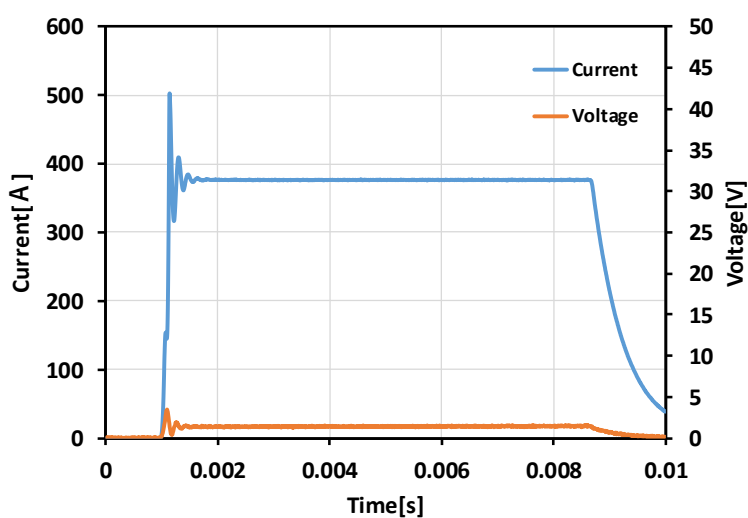


Fig. 3.1.5 空气中でショートが起きた時の電流電圧波形

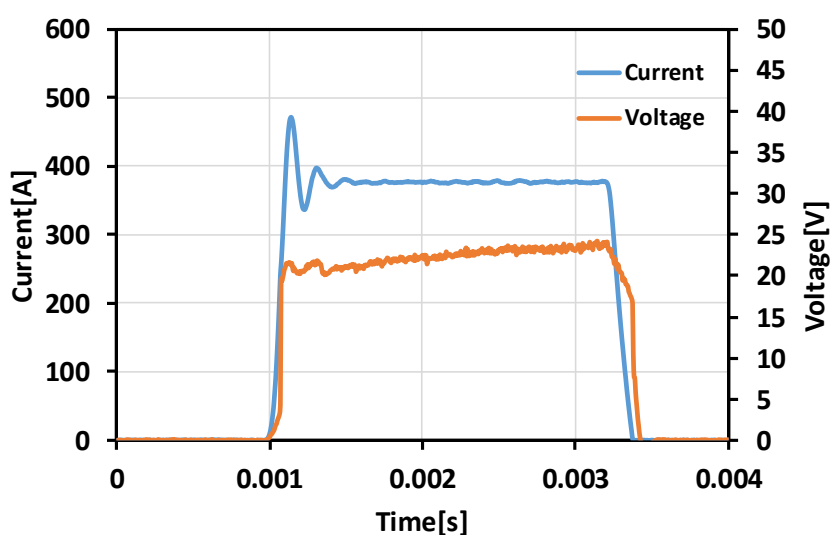


Fig. 3.1.6 空气中での理想的なアーク放電が起きた時の電流電圧波形

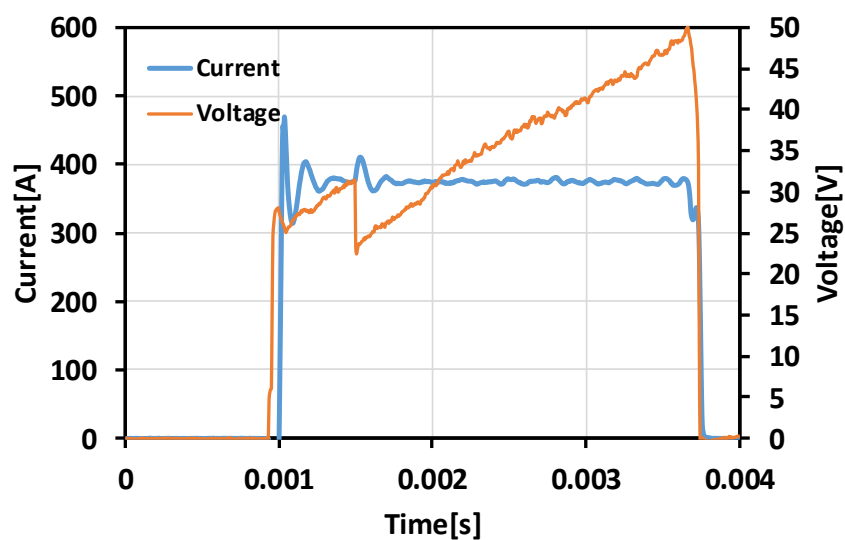


Fig. 3.1.7 冷媒中でアーク放電が起きた時の電流電圧波形

### 3.2 実験装置

実験装置の詳細を以下に示す.

#### (1) ステンレス鋼製圧力容器



Fig. 3.2.1 ステンレス鋼製圧力容器



Fig. 3.2.2 直径 22mm 厚さ 5mm の石英ガラス



Fig. 3.2.3 直径 36mm、厚さ 14mm のサファイア結晶板

HFO-1123 不均化反応実験を安全に行うため、Fig. 3.2.1 に示すような耐圧 29.0MPa、耐温 2000 のステンレス鋼製圧力容器を使用した。耐圧容器の内部は直径 75mm、高さ 148mm の円柱形の空間があり体積は約 0.650L である。耐圧容器の上部には 4 つの穴に 4 本のカートリッジヒーターが挿入されており、圧力容器を 200 器まで加温調整することができる。下フタには二本の電極を挿すためねじ穴がある。また上下に二つの窓部があり、各窓部には実験容器内部から外部への順番に直径 22mm 厚さ 5mm の高温に強い石英ガラス (Fig. 3.2.2) と直径 36mm 厚さ 14mm の衝撃に強いサファイア結晶板 (Fig. 3.2.3) が設置されている。耐熱性は石英ガラスが担当し、高圧シールはサファイア結晶板が担当する構造となっている。窓部の直径は 20mm であり、高速カメラを用いて不均化反応が伝播する過程を二つの異なる場所から観察することができる。圧力容器は断熱材で覆われており、容器内の温度を安定に制御することができる。

(2) カートリッジヒーター



Fig. 3.2.4 カートリッジヒーター



Fig. 3.2.5 ヒーター制御システム

本研究では四本の 300W のカートリッジヒーターで実験容器を室温から 200 度までの間の目標温度まで加熱することができる。



### (3) 銅製電極



Fig. 3.2.6 下フタの電極部写真

実験容器内へエネルギーを投入するための二本の銅製電極が実験容器の下フタから挿入されている。電極は直径 3mm の銅製丸棒を使用し、二本の電極の間の距離は 40mm である。

### (4) 電源装置



Fig. 3.2.7 エヌエフ回路設計ブロック社製 DP090S

電極で実験容器内へエネルギーを投入するためエヌエフ回路設計ブロック社製 DP090S を電源装置として使用した。電極に DC220V を印加することで電極の間でモリブデン細線の溶断またはアーク放電を起こし、実験容器内へエネルギーを投入することができる。

#### (5) 真空ポンプ

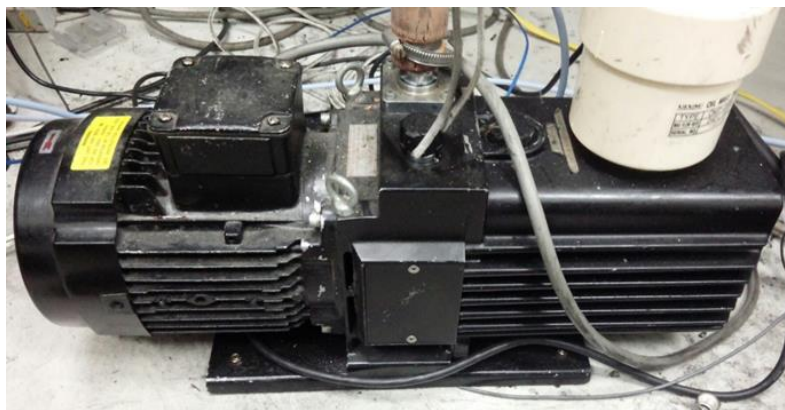


Fig. 3.2.8 ulvac 製 GLD-201A

HFO-1123 あるいは混合ガスを混合する前に真空引きする時に ULVAC 製真空ポンプ GLD-201A を使用した。

#### (6) 電流計



Fig. 3.2.9 HIOKI 製 AC/DC カレントセンサ CT6876

電極に流れる電流を測定するために HIOKI 製の電流計 AC/DC カレントセンサ CT6876 を使用した。

## (7) 圧力計



Fig. 3.2.10 ひずみゲージ式圧力計 phf-s-2mpsa2



Fig. 3.2.11 CDV/CDA-900 シグナルコンディショナ

共和電業の測定レンジが 20MPa までのひずみゲージ式圧力計 phf-s-2mpsa2 と CDV/CDA-900 シグナルコンディショナを使用し実験容器内の圧力を記録した。

## (8) 熱電対

実験容器の上フタに熱電対が挿しており実験容器内の気体の温度を測定している。

## (9) データロガー



Fig. 3.2.12 データロガーNR-600 シリーズ

上記の電流計、圧力計、熱電対で測定した各信号は KEYENCE 製のデータロガーNR-600 シリーズの NR-TH08、NR-HA08 を用いて集計し記録した。また、同社製の高電圧測定用ユニット NR-HV04 で上記電極部の電圧を測定し記録した。データロガーのサンプリング周期は  $5\mu\text{s}$ 、サンプリング数は 2,000,000 である。

## (10) 高速カメラ



Fig. 3.2.13 nac 製の高速度カメラ MEMORECAM Q1v

実験容器の側面についている上下二つの窓部から不均化反応が伝播する過程を観察するためにナックイメージテクノロジー社製の高速度カメラ MEMORECAM Q1v を二台使用した。

## (11) ボアスコープ



Fig. 3.2.14 ボアスコープ 86290AF と 88370AX

圧力容器の窓部から広い視角で内部を観察するために KARL STORZ 社製直径 6.5mm 長さ 200mm のボアスコープ 86290AF と直径 8mm 長さ 300mm のボアスコープ 88370AX を使用した。

## (12) 標準光源



Fig. 3.2.15 ナック製温度校正用標準光源 LSB-1NC2

高速カメラで撮影した不均化反応の火炎動画から火炎温度を温度測定ソフトウェア「サーミアス」で解析するには標準光源の校正データが必要となる。それにはナックイメージテクノロジー社製の温度校正用標準光源 LSB-1NC2 を使用した。

### (13) 放射温度計



Fig. 3.2.16 チノ製の携帯形デジタル放射温度計 IR-AHU0

上記標準光源の温度校正を行うためにチノ製の携帯形デジタル放射温度計 IR-AHU0を使用した。

### (14) GC-MS システム



Fig. 3.2.17 Agilent Technologies 7890A GC system



Fig. 3.2.18 JEOL 製 JMS-Q1050GC

不均化反応が伝播した場合の反応生成ガスの組成を分析するための GC-MS システム。GC-MS はそれぞれ Agilent Technologies 製 7890A GC system と JEOL 製 JMS-Q1050GC を使用した。

### 3.3 実験手順

実験手順は以下のとおりである。

- (1) 渦巻電極を軽く重ねることで電極間距離を調整する。
- (2) 空気中で電極の間に直流 220V を 1.5ms 印加することで放電の実験を行い、強い放電が再現できたら下フタを閉じる。
- (3) 真空ポンプで真空引きした後、HFO-1123 あるいは抑制剤を混ぜた混合ガスを実験容器内に導入し、目標温度までヒーターで加熱する。
- (4) 目標温度に達したら、実験容器内のガスをゆっくり排気し目標圧力に調整する。
- (5) 温度と圧力が安定してから電極の間に直流 220V を 1.5ms 印加すること電極の間でアーク放電を起こし実験容器内へエネルギーを投入する。
- (6) 電圧を印加した直後の電流、電圧、圧力容器内の圧力データをデータロガーで記録する。
- (7) 同時に高速カメラのトリガー機能で上下二つの窓部から不均化反応が伝播する過程を撮影する。
- (8) 反応直後にサンプリングバックに生成ガスのサンプルを取り、GC-MS で反応ガスの定性分析を行う。
- (9) その後容器内に残っているガスを排気し、コンプレッサーを用いて高圧空気で配管の通路に詰まっている煤と実験容器内に残っているフッ化水素 (HF) を排出する。
- (10) 実験容器が室温まで冷却されたら、下フタを開けて実験容器内に残っている煤を除去する。

## 第4章 実験結果及び考察

### 4.1 圧力変化の波形及び判定結果

#### 4.1.1 純冷媒の実験結果

本研究では HFO-1123 の不均化反応を解明するためにまずは HFO-1123 純冷媒の不均化反応が伝播する温度と圧力の境界条件を明らかにする必要がある。まずは研究室の先行研究<sup>[7]</sup>や AGC で行われていた先行研究<sup>[8]</sup>のように、投入エネルギーの制御がやり易い溶断法で HFO-1123 の不均化反応が伝播する境界条件について調査を行った。HFO-1123 の不均化反応で伝播した場合 Fig.4.1.1 のように実験容器の内部に大量の煤が確認できた。

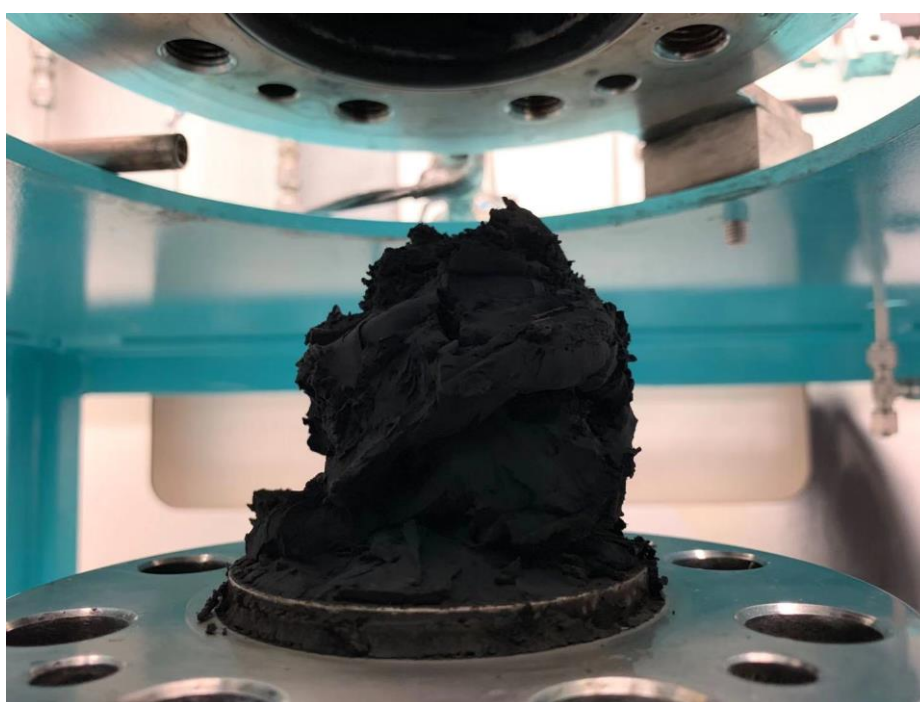


Fig. 4.1.1 HFO-1123 の不均化反応の伝播により生成された煤

温度条件は 100℃、130℃、150℃と 170℃の四つの条件を選んだ。温度と圧力上昇が確認できたら不均化反応が伝播したと判定する。溶断法で行った実験の初期温度条件、初期圧力条件、投入エネルギーと不均化反応が伝播したかの判定結果を Table 4.1.1 に示す。

Table 4.1.1 純冷媒を溶断法で行った実験の実験条件

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Input Energy [J]	Propagated or not
100	0.712	24.5	No
100	0.754	25.0	No
100	0.758	18.2	Yes
100	0.814	23.6	Yes
130	0.736	24.0	No



130	0.766	23.2	No
130	0.782	29.9	Yes
150	0.764	23.7	No
150	0.77	29.6	No
150	0.776	23.3	No
150	0.78	26.4	Yes
150	0.784	29.0	Yes
170	0.67	27.3	No
170	0.672	30.3	No
170	0.694	30.5	No
170	0.704	23.3	Yes
170	0.706	35.9	Yes
170	0.77	27.8	Yes
170	0.976	19.9	Yes
170	0.986	26.8	Yes
170	1.012	23.3	Yes

また不均化反応が伝播したかの判定結果をグラフに示すと Fig. 4.1.2 のようになる。グラフの中にある黒い実線は不均化反応が伝播する条件の境界線を示している。判定結果を見ると 100℃の時の境界圧力は 0.76MPa 付近で、130℃の時の境界圧力は 0.77MPa 付近にある可能性が高い。また初期温度条件が 150℃になると境界圧力は 0.78MPa 付近にあると考えられる。さらに初期温度条件を 170℃まで上げると境界圧力は 0.70MPa 付近にあると考えられる。HFO-1123 の不均化反応は境界線付近の初期温度条件で確実に伝播する場合としない場合に分かれているのではなく、不均化反応が伝播するかどうかは確率的な現象である。また 100℃、130℃、150℃と 170℃の場合の不均化反応が伝播する境界圧力条件を比較してみると温度が 100℃から 170℃の範囲で境界圧力条件の変化は小さいため、この温度範囲では境界圧力条件の温度依存性は低いと考えられる。溶断法で得られた結果は AGC が白金線を溶断することによる溶断法での実験結果と一致した<sup>[22]</sup>。

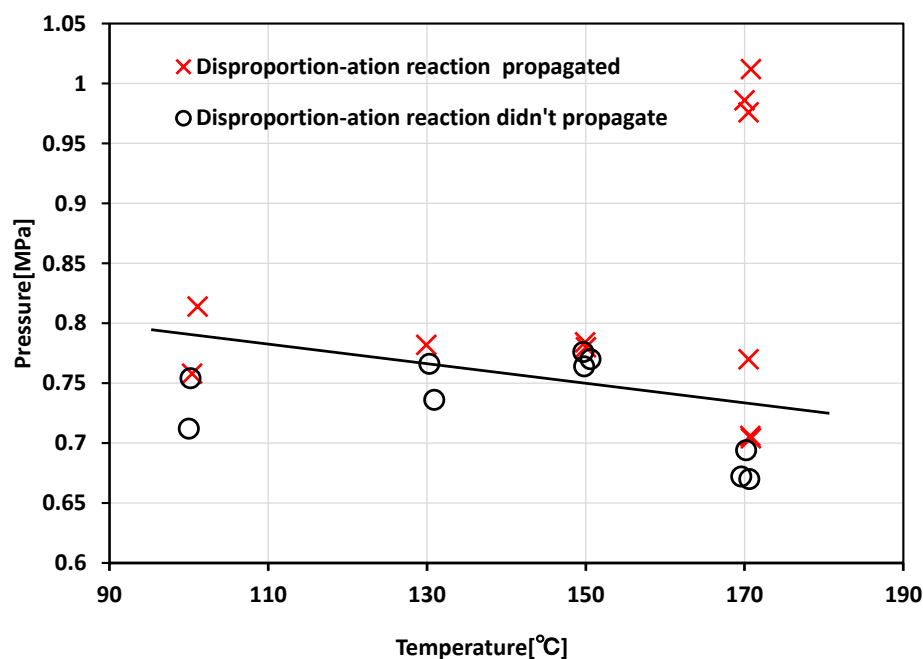


Fig. 4.1.2 溶断法の時の不均化反応判定結果

溶断法で実験を行っていたが、実使用においてはエアコンの圧縮機内のモーターで放電が起きることが原因で不均化反応が伝播し事故に繋がる可能性があるため、着火法を実際の放電の条件に近いアーク放電に切り替え HFO-1123 純冷媒の不均化反応が伝播する初期圧力と温度条件の境界条件について調べた。モーター内の磁石はキュリー温度以上では消磁する性質があり、圧縮機の暴走による冷媒温度上昇には上限がある。多く使用されている磁石（ネオジム磁石）の電磁力が働く最高温度は 150°C 程度であるため、HFO-1123 純冷媒及び抑制剤との混合ガスの不均化反応の伝播の有無は温度条件 150°C で詳しく調べた。

アーク放電法で行った実験の実験条件及び判定結果を Table 4.1.2 に示す。

Table 4.1.2 アーク放電法で初期温度を 150°C に固定した時の実験条件及び判定結果

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Input Energy [J]	Propagated or not
150	1.064	36.0	Yes
150	0.854	24.7	Yes
150	0.810	26.6	Yes
150	0.772	23.1	Yes
150	0.770	22.8	No
150	0.760	23.9	No
150	0.734	27.1	No
150	0.706	24.5	No

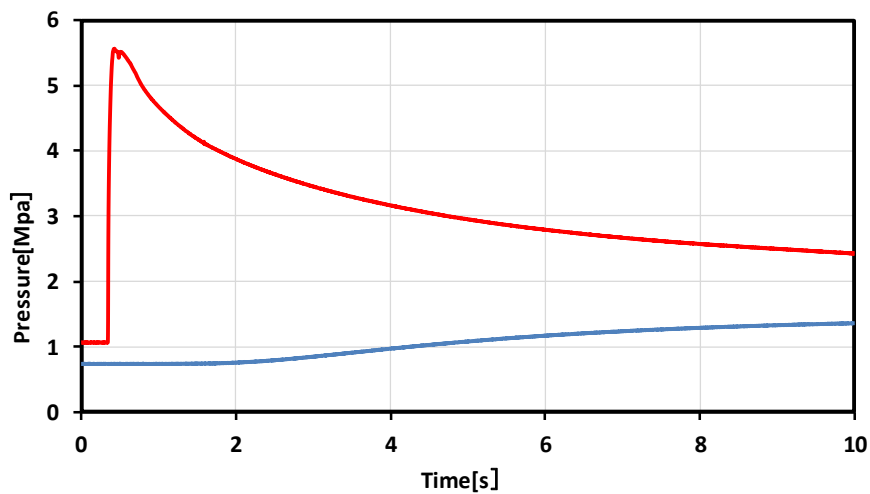


Fig. 4.1.3 不均化反応が伝播したか判定基準の例

またアーク放電法の場合は溶断法の時と違って、不均化反応が伝播したかどうかは単純に圧力上昇や温度上昇あるいは実験容器についている上下の窓部から火炎を観察できたかどうかで判定できるのではなく火炎が観察できなかった時でも温度と圧力上昇が確認できたケースがある。また溶断法の時とは違って電圧を印加した直後圧力の波形は不均化反応が伝播した時は急上昇し、不均化反応が伝播しなかった時は圧力が変化しない二つのケース以外に圧力が滑らかに徐々に立ち上がるケースも存在しているため不均化反応が伝播したかどうかを判定する基準を決めるのは難しい。Fig. 4.1.3 に着火後の典型的な2つの圧力変化を示す。赤色の実線は電圧を印加した直後に急激な圧力上昇が確認されたケースで、安全性評価の面で激しい圧力上昇が起きた場合にモーターが破裂する危険性を考え、この場合は不均化反応が伝播したと判定することにした。また青色の実線のように電圧を印加した直後から圧力が緩やかに上昇する場合は不均化反応が伝播しなかったと判定することにした。

電圧を印加した直後の実験容器内の圧力変化の波形を Fig. 4.1.4 に示す。初期圧力条件が高い条件では電圧を印加した直後最高圧力は 5.5MPa 付近まで急上昇した。また初期圧力条件が低い条件では非常に遅い速度で 1.0MPa まで立ち上がった。初期圧力条件が 0.772MPa と 0.770MPa の圧力変化の波形を比較すると電圧を印加した直後に圧力が急激し圧力のピークがある場合とある程度圧力が立ち上がったがその後緩やかに立ち上がるケースに分かれているため、150℃の初期温度条件の時 HFO-1123 純冷媒の不均化反応が伝播する境界圧力条件は 0.770MPa 付近にあると考えられる。

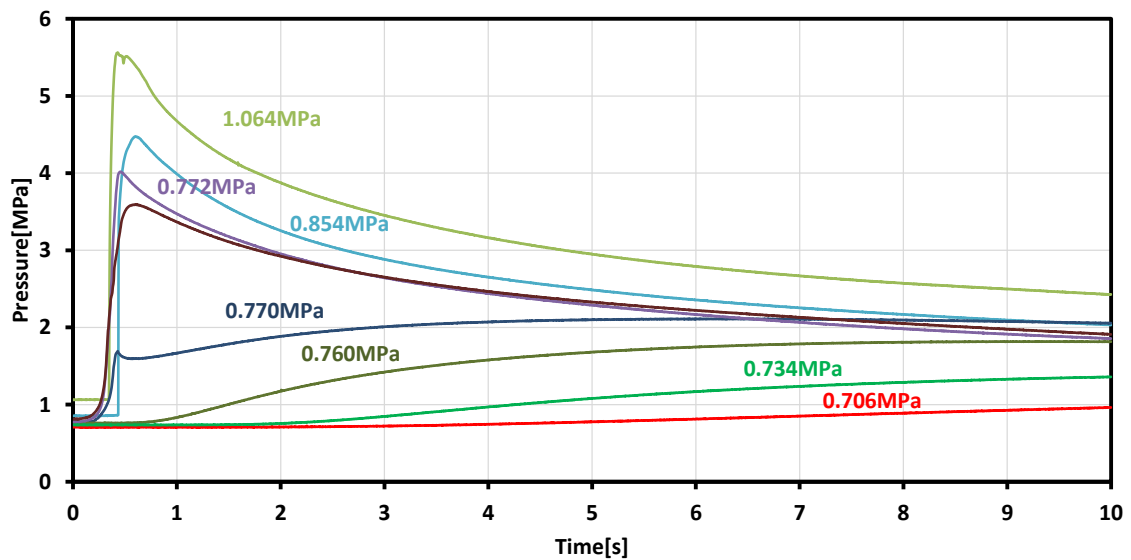


Fig. 4.1.4 アーク放電法の時純冷媒で電圧を印加した直後の圧力変化の波形

アーク放電法の不均化反応が伝播有無の判定基準で判定した結果を Fig. 4.1.5 に示す。溶断法で実験を行った場合、150°Cの初期温度条件の時 HFO-1123 純冷媒の不均化反応が伝播する境界圧力条件は 0.78MPa 付近であったが、着火法をアーク放電法に切り替え実験を行った結果、150°Cの温度条件の時 HFO-1123 純冷媒の不均化反応が伝播する境界圧力は 0.77MPa 付近であった。これは着火法を溶断法からアーク放電法に切り替えたが、HFO-1123 純冷媒の不均化反応が伝播する境界圧力はほとんど変わらないことが分かった。

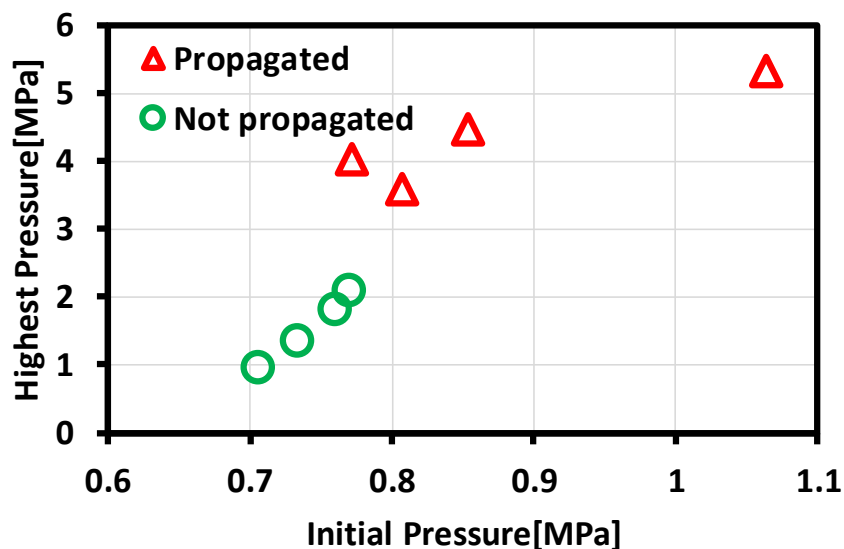


Fig. 4.1.5 150°Cの初期温度条件で純冷媒がアーク放電法の時判定結果

#### 4.1.2 R32 混合ガスの実験結果

本研究では R32 を HFO-1123 不均化反応抑制剤として期待している。R32 は HFO-1123 の不均化反応の不活性物質として HFO-1123 純冷媒と混合することで電圧印加後の投入エネルギーや不均化反応の反応熱を吸収する熱希釈効果で不均化反応の伝播を止める抑制効

果が期待される。本研究では R32 の抑制効果を評価するために R32 の混合量が 22wt%、30wt%と 40wt%の R32\_HFO-1123 混合ガスを作成し、各組成の R32 混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力について調べた。

### (1) 22wt%R32 混合ガスの実験結果

純冷媒の時と同じくアーク放電法で 150℃の初期温度条件の時、R32 を 22wt%混合した R32\_HFO-1123 混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力について調査を行った。R32 の混合比 22wt%、は混合ガスの GWP を 150 まで抑えることを目標として決定した。22wt%R32 混合ガスの不均化反応実験の実験条件を Table 4.1.3 に示す。

Table 4.1.3 22wt%R32 混合ガスの不均化反応実験の実験条件

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Input Energy [J]	Propagated or not
150	1.768	30.5	Yes
150	1.250	21.6	Yes
150	1.488	28.5	Yes
150	1.056	24.4	Yes
150	0.824	21.6	No

電圧を印加した直後の圧力変化の波形を Fig. 4.1.6 に示す。純冷媒の結果と比較すると初期圧力条件が減って行くと共に電圧を印加した時間から最高圧力に至るまでの時間が長くなるのが分かった。また初期圧力条件が境界圧力条件に近づくると電圧印加した直後の圧力変化の波形が二段階に分かれて上昇していることが分かった。これはアーク放電により渦巻電極の付近で HFO-1123 の不均化反応が起きたが不均化反応の反応熱が R32 に吸収される希釈効果で不均化反応の伝播を緩和したように考えられる。また純冷媒の時とは違って純冷媒の時が一番低い初期圧力条件 0.706MPa の時でも小さいが圧力が上昇していた。22wt%R32 混合ガスの場合は一番低い初期圧力条件 0.824MPa の時は圧力上昇が確認できなかった。

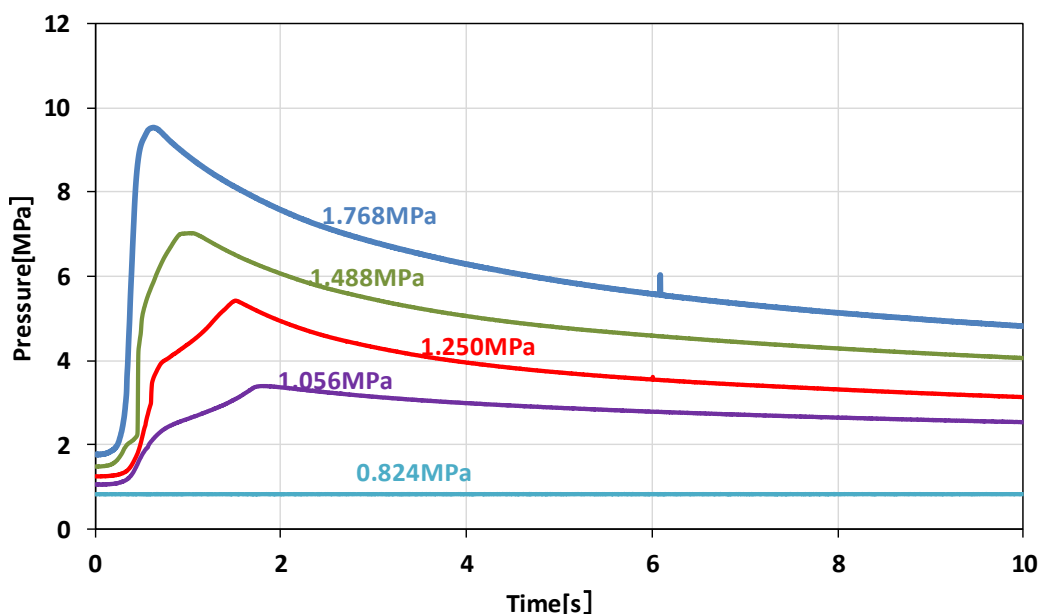


Fig. 4.1.6 22wt%R32 混合ガス電圧を印加した直後の圧力変化の波形

22wt%R32 混合ガスの不均化反応伝播判定基準は圧力上昇が確認できた時は不均化反応が伝播したと判定し、確認できなかった場合は不均化反応が伝播しなかったと判定する。22wt%R32 混合ガスの不均化反応判定結果を Fig. 4.1.7 に示す。判定結果から 22wt%R32 混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力は 0.824MPa から 1.056MPa の間にある可能性が高い。純冷媒の結果に比べて不均化反応が伝播する境界圧力の上昇が小さいため、この混合量での抑制効果は高くないと評価した。

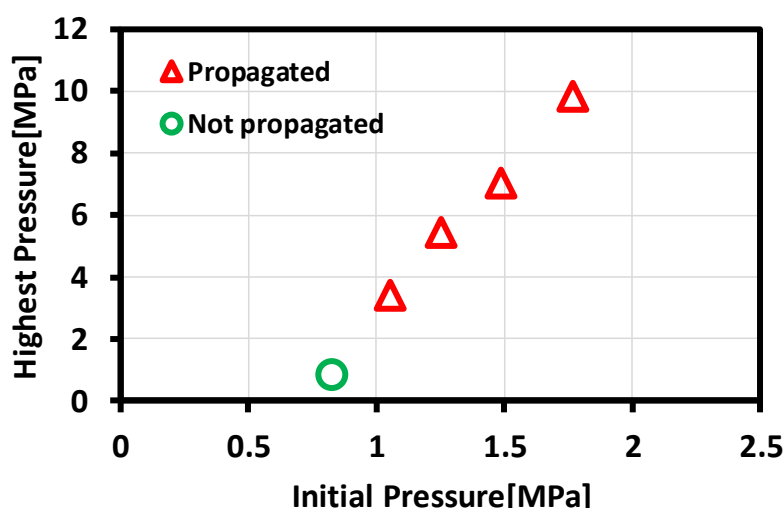


Fig. 4.1.7 22wt%R32 混合ガス不均化反応実験判定結果

## (2) 30wt%R32 混合ガスの実験結果

R32 の混合量が 22wt%での抑制効果は不十分であるため、R32 の混合量を 30wt%まで増加し、30wt%R32 混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力について調査を行った。30wt%R32 の不均化反応実験の実験条件を Table 4.1.4 に示す。また GWP 値が 675 である R32 を 30wt%混合したため混合ガスの GWP 値は 202.5 となる。

Table 4.1.4 30wt%R32 混合ガスの不均化反応実験の実験条件

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Input Energy [J]	Propagated or not
150	1.936	23.95	Yes
150	1.706	22.71	Yes
150	1.558	26.43	Yes
150	1.526	23.56	Yes
150	1.496	20.03	No
150	1.456	23.58	No
150	1.032	22.56	No

電圧を印加した直後の圧力変化の波形を Fig. 4.1.8 に示す。30wt%R32 混合ガス 1.936MPa の圧力変化の波形と 22wt%R32 混合ガス 1.768MPa の波形を比較すると R32 の混合量を 30wt%まで増加することにより純冷媒の時のような急激な圧力上昇あるいは圧力のピークの波形は現れず、その代わりに 22wt%R32 の境界圧力条件付近の初期圧力条件の実験の圧

力変化の波形と似たように圧力上昇が二段階に分かれ滑らかに上昇していることが分かった。これは R32 の混合量を 30wt%まで増加したことにより HFO-1123 の不均化反応の反応熱だけでなく、初期のアーク放電による投入エネルギーも HFO-1123 の不均化反応の不活性ガスである R32 に吸収され、R32 の熱希釈効果により HFO-1123 の不均化反応の伝播を抑制できたと考えられる。

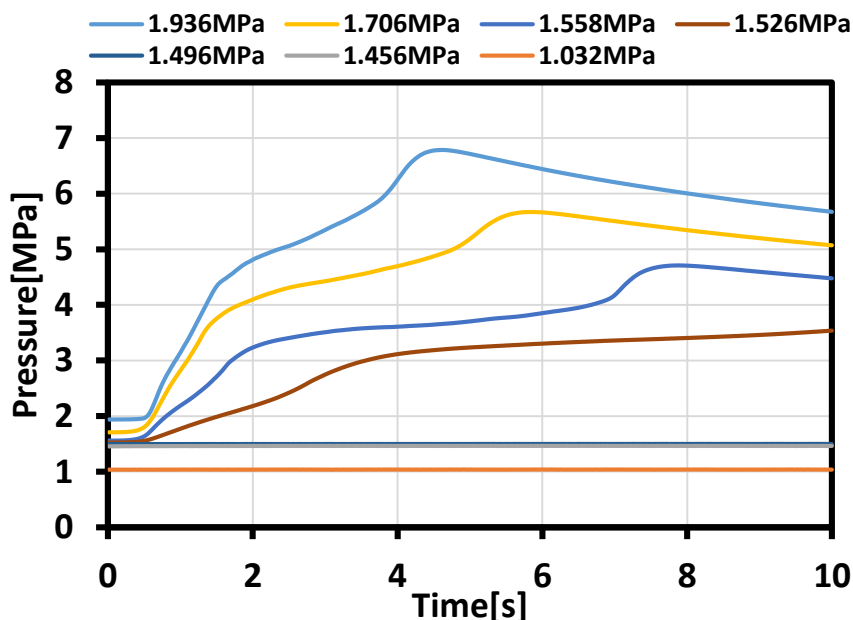


Fig. 4.1.8 30wt%R32 混合ガス電圧を印加した直後の圧力変化の波形

30wt%R32 混合ガスの不均化反応伝播判定基準は 22wt%R32 混合ガスの場合と同じで圧力上昇が確認できた時は不均化反応が伝播したと判定し、確認できなかった場合は不均化反応が伝播しなかったと判定する。30wt%R32 混合ガスの判定結果を Fig. 4.1.9 に示す。不均化反応伝播有無の判定結果から 30wt%R32 混合ガスの境界圧力は 1.496MPa~1.526MPa の間にある可能性が高いと考えられる。R32 の混合量を 22wt%から 30wt%まで増加したことにより混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件は 0.824MPa から 1.496MPa 増加した。22wt%R32 混合ガスの場合の抑制効果に比べ抑制効果が大幅に上がった。この現象の原因として HFO-1123 の不活性ガスである R32 は熱希釈により不均化反応で伝播を抑制するため、ある割合の混合量を超えないと抑制効果が効かないことが考えられる。

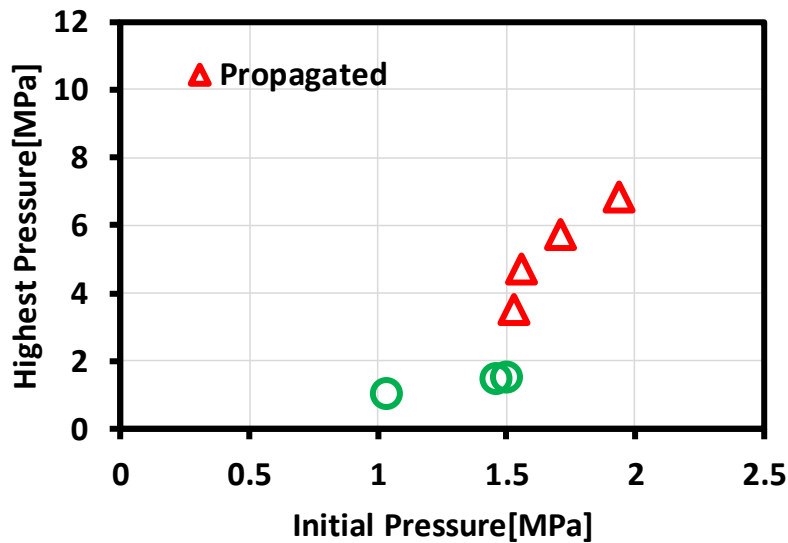


Fig. 4.1.9 30wt%R32 混合ガス不均化反応実験判定結果

### (3) 40wt%R32 混合ガスの実験結果

R32 の混合量を 30wt%まで増加することで抑制効果を大幅に上げることができたが、次世代冷媒の開発の安全性評価の面ではコンプレッサーの破裂を防止するため HFO-1123 の不均化反応が伝播する境界圧力は 2.0MPa を超えることが望ましい（業界の方との意見交換の結果決定した）。そこで、さらに R32 の混合量を増加しその抑制効果について調べた。40wt%R32 混合ガスの不均化反応実験の実験条件を Table 4.1.5 に示す。また R32 を 40wt%混合しているため混合ガスの GWP 値は 270 となる。

Table 4.1.5 40wt%R32 混合ガスの不均化反応実験の実験条件

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Input Energy [J]	Propagated or not
150	2.054	23.81	No
150	2.052	22.61	No
150	2.050	22.61	No
150	2.050	22.75	No
150	1.832	25.76	No
150	1.830	24.82	Yes
150	1.730	22.40	No
150	1.730	20.36	No
150	1.728	21.14	No
150	1.726	22.85	No
150	1.724	22.14	No
150	1.586	23.49	No
150	1.502	21.41	No



150	1.502	21.89	No
150	1.500	21.67	No
150	1.500	22.83	No
150	1.014	23.31	No

実験条件の内 150°C、1.830MPa の条件の時のみ HFO-1123 の不均化反応が伝播した。その後 1.830MPa 以上の初期圧力条件で 5 回実験を行ったが一回も不均化反応が伝播した現象を再現することができなかったことから 40wt%R32 混合ガスの HFO-1123 の不均化反応が伝播する境界圧力条件は 2.0MPa を超えたと判定した。判定結果を Fig. 4.1.10 に示す。この組成は混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件が 2.0MPa を超える目標を達成したが、次世代冷媒として期待されている GWP 値 200 を超えているため、他の抑制剤を混合し GWP 値を 150 まで抑えられる混合冷媒の組成について調査を行うことが必要となった。

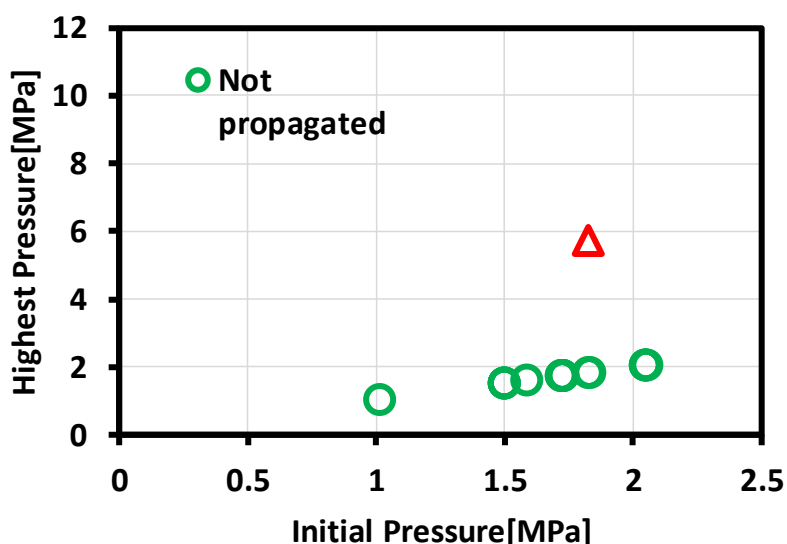


Fig. 4.1.10 40wt%R32 混合ガス不均化反応実験判定結果

### 4.1.3 CF<sub>3</sub>I 混合ガスの実験結果

本研究では CF<sub>3</sub>I を二種目の HFO-1123 不均化反応抑制剤として期待している。CF<sub>3</sub>I は燃焼の分野で優秀な消火剤として使われている。CF<sub>3</sub>I を抑制剤として選んだ理由は、不均化反応は酸素と酸化反応する燃焼とは異なり自己分解反応であるが、燃焼と同じように火炎が伝播する反応であるため、火炎の伝播を抑制する CF<sub>3</sub>I は不均化反応を抑制するのではないかと考えた。CF<sub>3</sub>I はヨウ素のラジカルがラジカルトラップの原理で燃焼反応の経路を変えることで燃焼を止められると同じように HFO-1123 の不均化反応の伝播を抑制する効果を期待した。本研究は CF<sub>3</sub>I が HFO-1123 の不均化反応に対しての抑制剤を評価するために 5wt%と 20wt%の CF<sub>3</sub>I 混合ガスを作成し、初期温度条件を 150°Cに固定し CF<sub>3</sub>I\_HFO-1123 混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力について詳しく調査を行った。

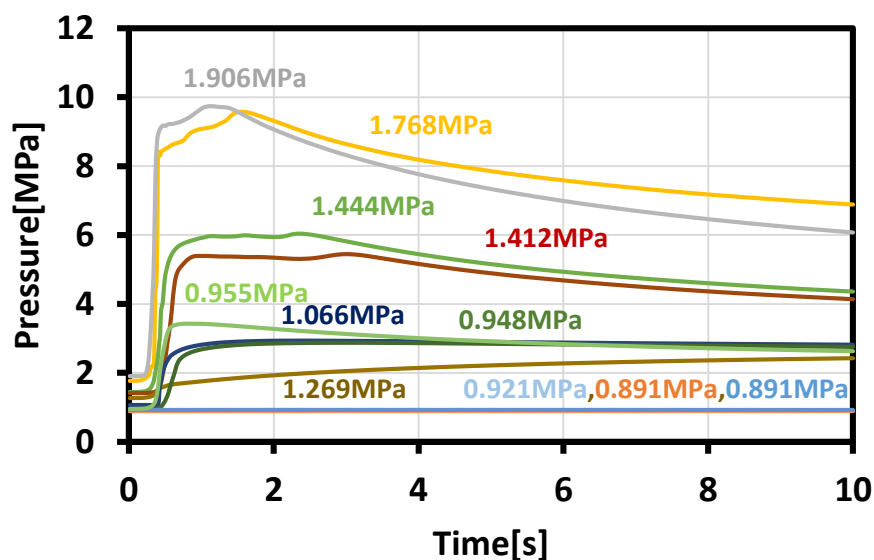
#### (1) 5wt%CF<sub>3</sub>I 混合ガスの実験結果

まずは 5wt%CF<sub>3</sub>I 混合ガスを Table 4.1.6 のような初期圧力条件で実験を行い、混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力について調べた。

Table 4.1.6 5wt%CF<sub>3</sub>I 混合ガスの不均化反応実験の実験条件

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Input Energy [J]	Propagated or not
150	1.904	23.89	Yes
150	1.766	23.71	Yes
150	1.444	22.66	Yes
150	1.412	21.05	Yes
150	1.268	23.26	Yes
150	1.066	21.12	Yes
150	0.954	22.69	Yes
150	0.948	23.99	Yes
150	0.920	22.44	No
150	0.892	22.93	No
150	0.89	22.32	No

電圧を印加した直後の圧力変化の波形を Fig. 4.1.11 に示す。純冷媒の結果と比較すると元々電圧が印加された直後に最高圧まで至る部分が緩和され圧力が滑らかに上昇していることが分かった。この現象の原因としては CF<sub>3</sub>I の抑制メカニズムはヨウ素ラジカルのラジカルトラップにより反応経路を変えて止めるためこの抑制効果は化学連鎖反応が始まる初期に働くが、この段階で連鎖反応を抑えられなかった場合化学反応はそのまま進んでしまう。そのため初期圧力条件が高い実験結果では化学連鎖反応の初期段階で反応を抑制できずそのまま不均化反応が伝播しまったため最高圧まで至るピークの部分が欠けられたような波形になっている。

Fig. 4.1.11 5t%CF<sub>3</sub>I 混合ガス電圧を印加した直後の圧力変化の波形

判定基準は上記の R32 混合ガスの場合と同じで圧力と温度上昇が確認できた時は不均化反応が伝播したと判定し、確認できた場合は不均化反応が伝播しなかったと判定する。

5wt%CF<sub>3</sub>I の判定結果を Fig. 4.1.12 に示す。判定結果から 5wt%CF<sub>3</sub>I 混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件は 0.921MPa から 0.948MPa の間にあると考えられる。純冷媒に CF<sub>3</sub>I を 5wt%混合することで不均化反応が伝播する境界圧力条件が 0.78MPa から 0.921MPa まで上がった。結果的に不均化反応抑制効果は大きくない。

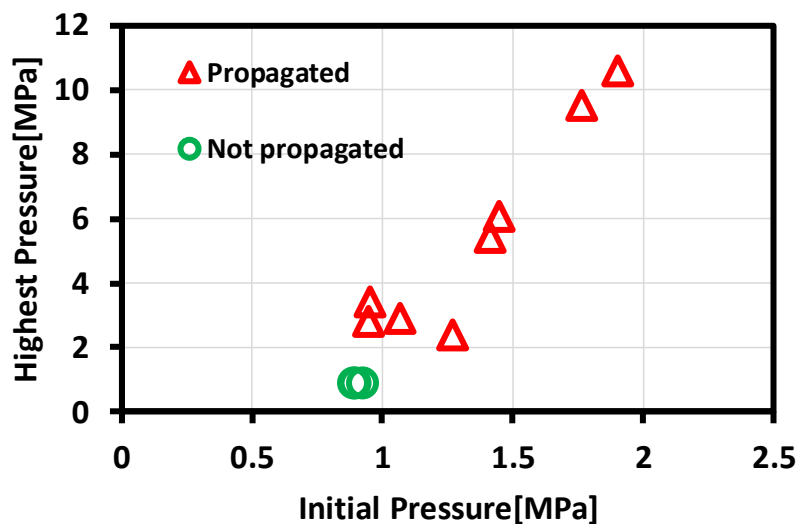


Fig. 4.1.12 5wt%CF<sub>3</sub>I 混合ガス不均化反応実験判定結果

## (2) 20wt%CF<sub>3</sub>I 混合ガスの実験結果

5wt%CF<sub>3</sub>I 混合ガスの実験結果から CF<sub>3</sub>I 同じ混合量の R32 より良い抑制効果が得られることが明らかになった。次は混合量を増やし CF<sub>3</sub>I の抑止効果がどのように変化するかを調べるため 20wt%CF<sub>3</sub>I 混合ガスを作成し、Table 4.1.7 に示されている実験条件で 20wt%CF<sub>3</sub>I 混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力について詳しく調べた。

Table 4.1.7 20wt%CF<sub>3</sub>I 混合ガスの不均化反応実験の実験条件

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Input Energy [J]	Propagated or not
150	1.939	20.98	Yes
150	1.767	21.16	Yes
150	1.702	21.22	Yes
150	1.692	20.64	Yes
150	1.428	21.32	Yes
150	1.319	23.50	Yes
150	1.111	22.23	Yes
150	0.873	21.22	Yes
150	0.867	20.35	Yes
150	0.844	21.29	No
150	0.841	22.27	No
150	0.838	22.02	No

電圧を印加した直後の圧力変化の波形を Fig. 4.1.13 に示す。圧力変化の波形の内灰色の実線（初期圧力条件が 1.939MPa の波形）は窓部のサファイアガラスにひび割れがあったため電圧を印加した後に割れ部からガスが漏れ圧力が通常より早く低下した。また初期圧力条件が高い実験条件の波形を見ると 5wt%CF<sub>3</sub>I 混合ガスの結果と同じように元々電圧が印加された直後に最高圧まで至る部分が緩和され圧力が滑らかに上昇している。これは同じくヨウ素ラジカルのラジカルトラップによる抑制効果だと考えられる。

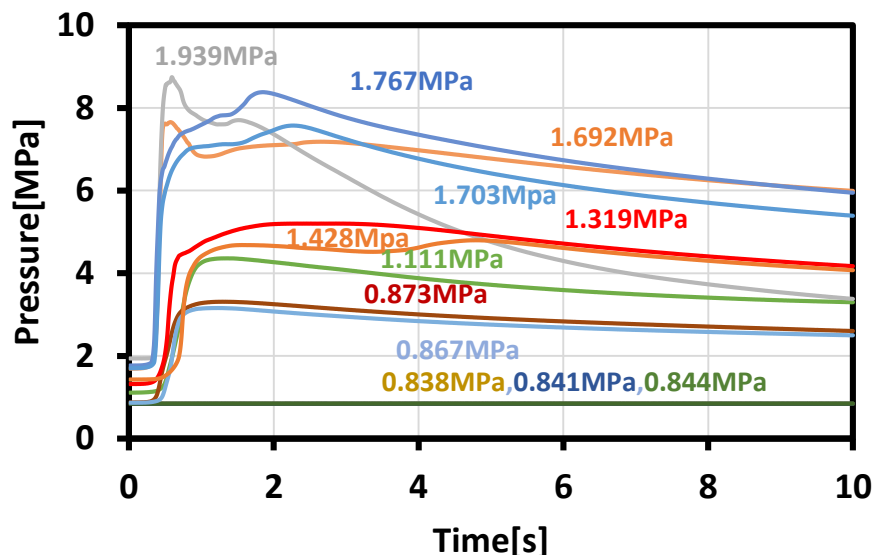


Fig. 4.1.13 20wt%CF<sub>3</sub>I 混合ガス電圧印加した直後の圧力変化の波形

20wt% CF<sub>3</sub>I 混合ガス不均化反応実験の不均化反応伝播有無の判定条件は上記と同じで圧力と温度上昇が確認できた場合は不均化反応が伝播したと判定し、確認できなかった場合は不均化反応が伝播しなかったと判定する。判定結果を Fig. 4.1.14 に示す。20wt% CF<sub>3</sub>I 混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件は 0.844Mpa~0.867MPa の間にある可能性が高い。CF<sub>3</sub>I 混合量を 5wt%から 20wt%まで増加したが、不均化反応が伝播する境界圧力条件は 0.921MPa から 0.844MPa まで下がった。CF<sub>3</sub>I の抑制効果は R32 と同じように混合量を増加することで抑制効果が高まると期待していたが CF<sub>3</sub>I の抑制効果が逆に下がる結果が得られた。この現象の原因について考えたが CF<sub>3</sub>I の分解熱が HFO-1123 不均化反応の反応熱より高いため混合量を増やすと逆に不均化反応の伝播を促進してしまったと考えられる。

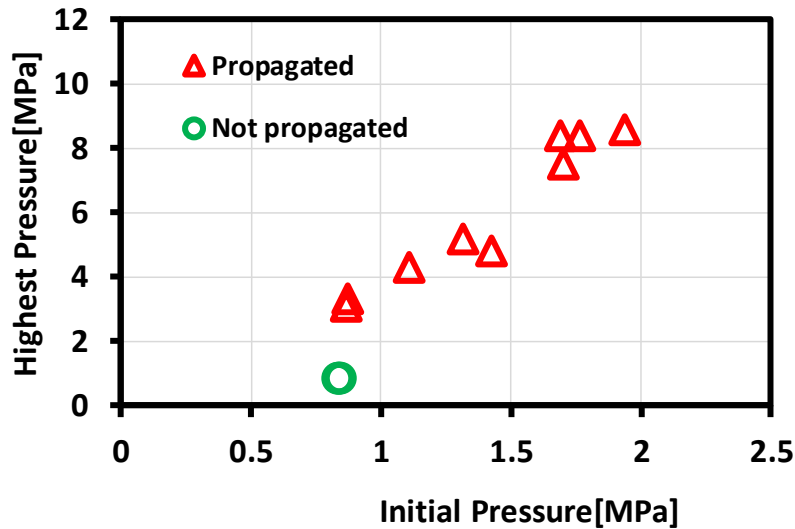


Fig. 4.1.14 20wt% CF<sub>3</sub>I 混合ガス不均化反応実験判定結果

#### 4.1.4 CF<sub>3</sub>I、R32 3 組成混合ガスの実験結果

本研究はまず HFO-1123 に一種類の抑制剤を混合し、抑制剤の混合量と抑制効果の関係について調査を行った。やはり一種の抑制剤では 150°C の初期温度条件の前提で GWP 値を 150 まで抑えながら不均化反応が伝播する境界圧力が 2.0MPa を超える目標を達成するのは難しいため、2 種類の抑制剤を同時に混合し抑制効果を評価するために 150°C の初期温度条件で 3 組成混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力について詳しく調べた。不均化反応実験を行った 3 組成混合ガスの組成を Table 4.1.8 に示す。

Table 4.1.8 3 組成混合ガスの組成

CF <sub>3</sub> I	R32	HFO-1123
5.6	22	72.4
20	22	58
5	30	65
20	30	50

##### (1) 5.6wt%CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの実験結果

本研究では 5wt%CF<sub>3</sub>I と 22wt%R32 の抑制効果を調べるために不均化反応実験を行ったが 1 種類の抑制剤では抑制効果は十分ではなかった。そこで 2 種類の抑制剤を同時に混合した場合の抑制効果を調べるために 5.6wt%CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力について調査を行った。行った 5.6wt%CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの不均化反応実験の実験条件を Table 4.1.9 に示す。

Table 4.1.9 5.6wt%CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの不均化反応実験の実験条件

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Input Energy [J]	Propagated or not
150	2.072	22.09	Yes
150.1	1.876	21.02	Yes
150	1.818	24.79	Yes

150	1.732	24.47	Yes
150	1.656	22.19	Yes
150	1.608	20.52	No
150.4	1.606	22.57	Yes
150	1.604	24.13	No
150	1.539	25.14	Yes
150	1.516	22.75	No
149.9	1.512	21.22	No
152	1.478	23.24	No
151.4	1.472	22.90	No
150	1.468	21.77	No
148.7	1.464	22.60	No
150	1.396	20.94	No
150	1.042	23.43	No

電圧を印加した直後の圧力変化の波形を Fig. 4.1.15 に示す。本研究では一つの実験条件に対して一回目の電圧の印加後不均化反応が伝播しなかった場合、電極の間の抵抗を測定し電極がアーク放電により離れていなかった場合には二回目のアーク放電を行う。電流電圧の波形からショートではなくアーク放電あと判定した場合この時の実験結果を有効なデータとして記録する。また圧力変化の波形を見てみると圧力が二段階分かれて上昇している部分もあり、CF<sub>3</sub>I と R32 を同時に混合すると CF<sub>3</sub>I のみを混合した組成の実験結果のような電圧を印加した直後に最高圧に至る部分が欠けられている波形が現れなかった。高い初期圧力条件の時は純冷媒と似たような波形で、どんどん初期圧力条件を減らしていくと圧力波形のピークの部分が緩和され二段階に分かれて上昇する波形もある。

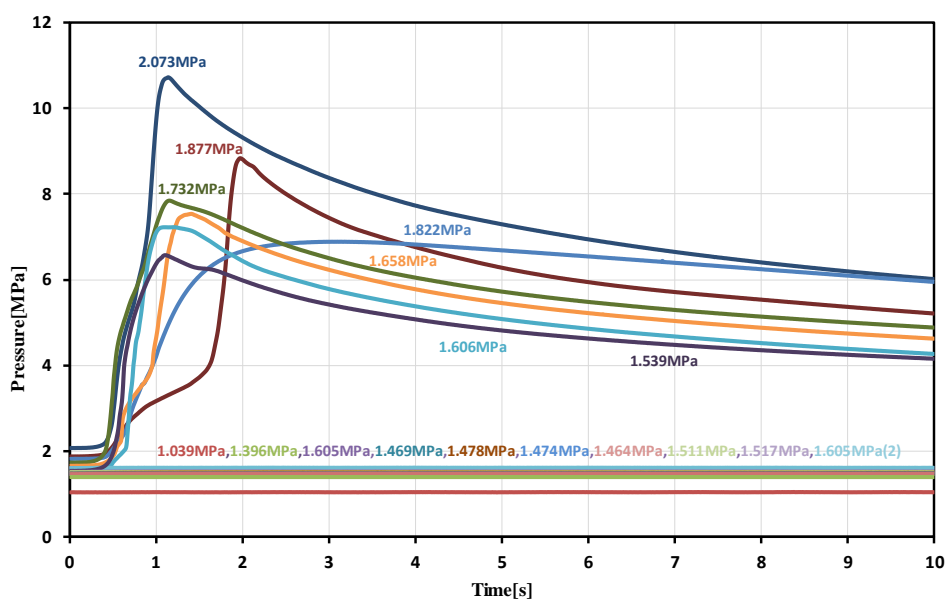


Fig. 4.1.15 5.6wt%CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガス電圧印加した直後の圧力変化の波形

5.6wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガス不均化反応実験の不均化反応伝播有無の判定条件は上記と同じで圧力と温度上昇が確認できた場合は不均化反応が伝播したと判定し、確認できなかった場合は不均化反応が伝播しなかったと判定する。その判定結果を Fig. 4.1.16 に示す。5.6wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件は 1.539MPa～1.606MPa の間にある可能性が高い。5wt% CF<sub>3</sub>I 混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件は 0.921MPa で、22wt%R32 混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件は 0.824MPa であった。実験結果から一種類の抑制剤のみを混合した時の結果と比べ二種類の抑制剤を同時に混合した混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件が劇的に上昇したことが分かった。これは二種類の抑制メカニズムの抑制剤を同時に混合することで得た相乗効果だと考えられる。次は二種類の抑制剤の混合量を変え新たな組成の混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件について調査を行った。

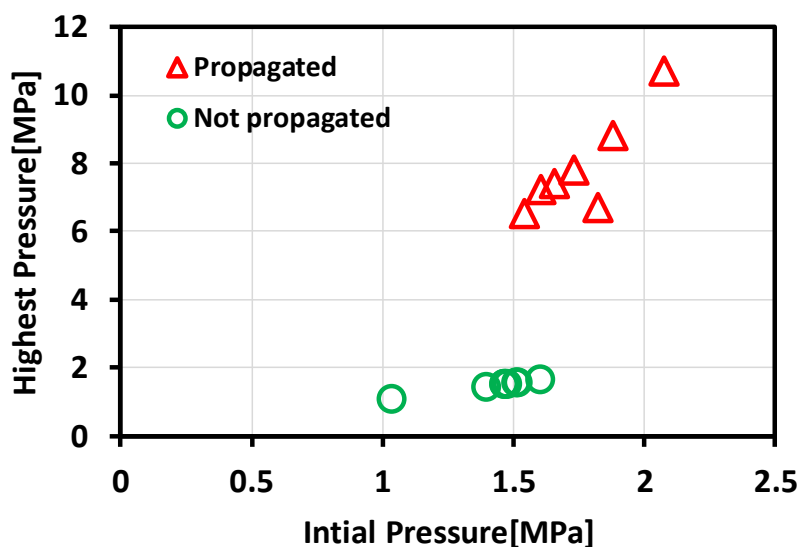


Fig. 4.1.16 5.6wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガス不均化反応実験判定結果

## (2) 5wt% CF<sub>3</sub>I\_30wt%R32 混合ガスの実験結果

二種類の抑制メカニズムが異なる抑制剤を混合した時の R32 の混合量と抑制効果の関係を知るために 5.6wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの次に R32 の混合量を増加した 5wt% CF<sub>3</sub>I\_30wt%R32 の組成の混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力について調べた。不均化反応実験の実験条件を Table 4.1.10 に示す。30wt%R32 混合ガスの不均化反応実験が伝播する境界圧力条件は 1.496MPa～1.526MPa であったため、二種類の抑制メカニズムが異なる抑制剤の相乗効果を考えさらに 5wt% CF<sub>3</sub>I を混合すると三組成混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件は 2.0MPa 超えると期待し 2.0MPa 以上の初期圧力条件で実験を行った。

Table 4.1.10 5wt% CF<sub>3</sub>I\_30wt%R32 混合ガスの不均化反応実験の実験条件

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Input Energy [J]	Propagated or not
150.4	2.362	21.17	Yes
149.6	2.336	18.16	No
150	2.32	17.57	No
150	2.27	18.49	No

150	2.256	19.77	No
150	2.236	19.04	No

5wt% CF<sub>3</sub>I\_30wt%R32 混合ガスの不均化反応実験の不均化反応伝播有無の判定条件は上記と同じで圧力と温度上昇が確認できた場合は不均化反応が伝播したと判定し、確認できなかった場合は不均化反応が伝播しなかったと判定する。その判定結果を Fig. 4.1.17 に示す。2.0MPa 以上の初期圧力条件で実験を行ったが、初期圧力条件が 2.362MPa の実験のみ不均化反応が伝播した。30wt%R32 混合ガスに 5wt% CF<sub>3</sub>I を混合することにより混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件は 1.496MPa~1.526MPa から 2.362MPa まで上昇した。これも二種類の抑制メカニズムが異なる抑制剤を混合したことによる相乗効果だと考えられる。

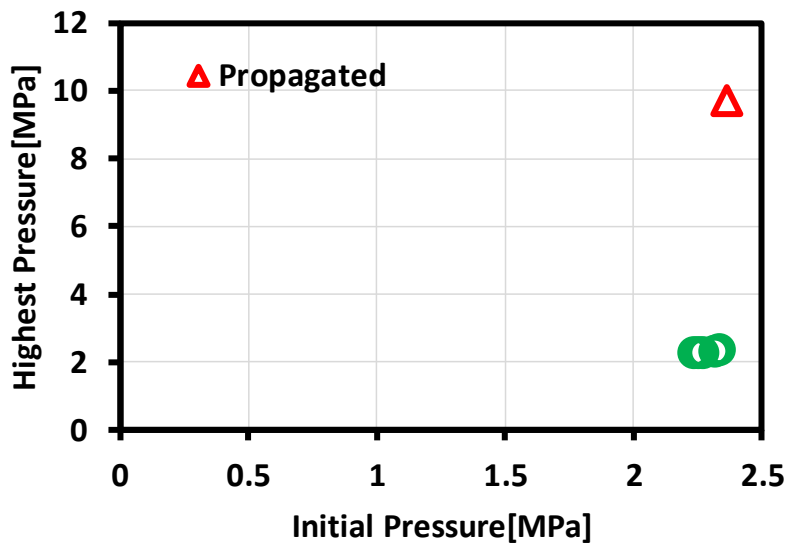


Fig. 4.1.17 5wt% CF<sub>3</sub>I\_30wt%R32 混合ガス不均化反応実験判定結果

### (3) 20wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの実験結果

二種類の抑制メカニズムが異なる抑制剤を混合した時の CF<sub>3</sub>I の混合量と抑制効果の関係を調べるために 5.6wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの次に CF<sub>3</sub>I の混合量を増加した 20wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 の組成の混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件について調べた。行った不均化反応実験の実験条件を Table 4.1.11 に示す。

Table 4.1.11 20wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの不均化反応実験の実験条件

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Input Energy [J]	Propagated or not
150.0	2.106	20.64	Yes
150.0	1.922	23.65	Yes
150.0	1.874	18.70	No
150.0	1.868	22.66	Yes
150.0	1.824	23.57	No
149.7	1.810	25.25	No



148.6	1.802	24.95	No
150.3	1.796	23.71	No
150.0	1.656	23.92	No
150.0	1.652	24.75	Yes
149.7	1.648	23.22	No
150.0	1.618	25.49	No
150.0	1.578	23.30	No
150.0	1.576	23.79	No
150.0	1.570	23.66	No
150.0	1.496	23.31	No

20wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの電圧を印加した直後の圧力変化の波形を Fig. 4.1.18 に示す。5.6wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの電圧を印加した直後の圧力変化の波形と比べると初期圧力条件が 2.106MPa の結果にはピークが二つ存在している。一度圧力が下がってから圧力上昇は CF<sub>3</sub>I の分解熱が HFO-1123 の不均化反応を促進させたことが原因で圧力が再上昇したと考えられる。また他の不均化反応が伝播した実験結果は圧力上昇が緩和され二段階に分かれている、最高圧まで至るのに必要な時間も 2 秒未満から 4 秒以上まで延長した。これは不均化反応の伝播を完全に抑制できなかつたが、不均化反応の伝播を減速したように見える。

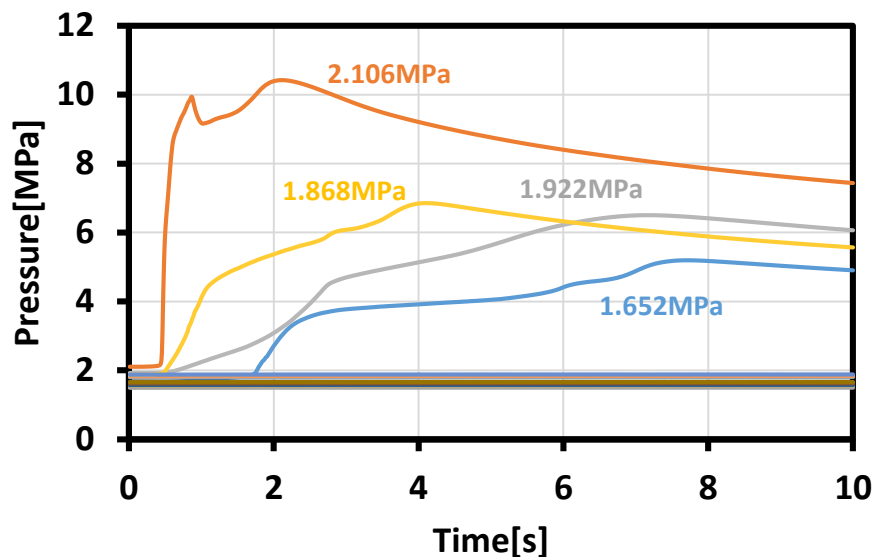


Fig. 4.1.18 20wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの電圧を印加した直後の圧力変化の波形

20wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの不均化反応実験の不均化反応伝播有無の判定条件は上記と同じで圧力と温度上昇が確認できた場合は不均化反応が伝播したと判定し、確認できなかった場合は不均化反応が伝播しなかつたと判定する。その判定結果を Fig. 4.1.19 に示す。20wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの不均化反応実験の実験結果の内初期圧力条件が 1.652MPa の実験は不均化反応が伝播したが、初期圧力条件が 1.656MPa~1.824MPa の間の実験条件で 5 回の実験を行ったが全て不均化反応が伝播しなかつたため、20wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件は 1.686MPa 付近にある可

能性が高いと考えられる。組成が 5.6wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 の混合ガスより CF<sub>3</sub>I の混合量を 20wt%まで増加したが三組成混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件は 1.539MPa～1.606MPa の間から 1.652MPa までしか上昇しなかった。CF<sub>3</sub>I 一種の抑制剤のみを混合した時は CF<sub>3</sub>I の混合量を 5wt%から 20wt%まで増加したら混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件は 0.921MPa から 0.844MPa まで下がったが R32 を同時に混合することによって CF<sub>3</sub>I の混合量を増加しても混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件は下がり、僅かであるが上昇した。

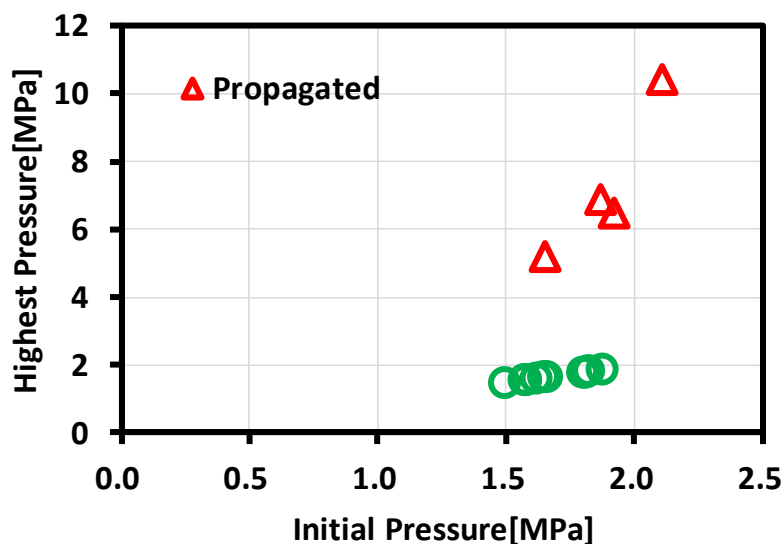


Fig. 4.1.19 20wt% CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの不均化反応実験の判定結果

#### (4) 20wt% CF<sub>3</sub>I\_30wt%R32 混合ガスの実験結果

5wt% CF<sub>3</sub>I\_30wt%R32 混合ガスの組成の不均化反応が伝播する境界圧力条件は 2.3MPa を超えることができたが、不均化反応が伝播する境界圧力条件が 3.0MPa を超える三組成混合ガスを求める場合どのような組成の混合ガスが有望であるかを明らかにするために CF<sub>3</sub>I の混合量を 5wt%から 20wt%まで増加し新しい組成の三組成混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件について調べた。行った不均化反応実験の実験条件を Table 4.1.12 に示す。実験装置の漏れが原因で初期圧力条件が 2.5MPa 以上の圧力に至ることができなかった、やむを得ず主に 2.4MPa を上回った程度の初期圧力条件で数回実験を行ったがこの範囲の初期圧力条件では混合ガスの不均化反応は伝播しなかった。

Table 4.1.12 20wt% CF<sub>3</sub>I\_30wt%R32 混合ガスの不均化反応の実験条件

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	Input Energy [J]	Propagated or not
150.0	2.428	19.54	No
149.9	2.426	19.85	No
150.0	2.412	21.25	No
149.7	2.404	19.95	No
150.0	2.204	20.35	No

20wt% CF<sub>3</sub>I\_30wt%R32 混合ガスの不均化反応実験の不均化反応伝播有無の判定条件は上記と同じで圧力と温度上昇が確認できた場合は不均化反応が伝播したと判定し、確認でき

なかった場合は不均化反応が伝播しなかったと判定する。その判定結果を Fig. 4.1.20 に示す。全ての実験では圧力と温度上昇が確認できなかったため全部不均化反応が伝播しなかったと判定した。

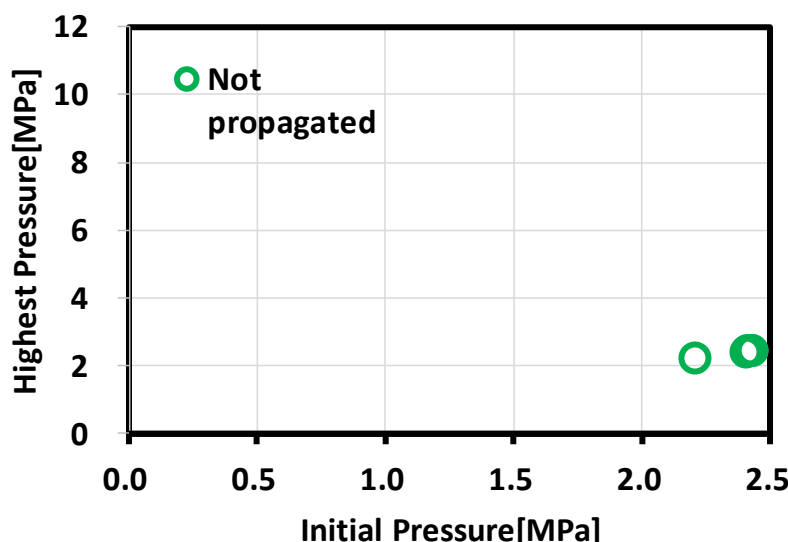


Fig. 4.1.20 20wt% CF<sub>3</sub>I\_30wt%R32 混合ガスの不均化反応実験の判定結果

## 4.2 二色法による火炎温度測定の結果

本研究ではステンレス鋼製の実験容器の上部に R 熱電対が設置されているが熱電対の壁面の厚さ厚いため温度測定の結果に時間遅れが発生してしまう。熱モデルで不均化反応を解明するには最高火炎温度は重要なパラメータとなるので熱電対以外で火炎温度を測定する必要がある。ここで考えたのが実験容器の上下の窓部から撮影した火炎動画の輝度データから火炎温度を解析することである。そこで高速度カメラの製造メーカーが販売する温度測定ソフトウェア「サーミアス」を使用した。

ディーゼルエンジンなどの燃焼など高温の発熱を伴う現象では、温度分布を画像で解析することにより、観察・分析がより詳しく出来る場合が多くある。これらの多くの現象は人間の目では認識できない速さで変化することが良く知られており、その現象を解析するために高速度カメラの画像による方法が広く用いられてきた。「サーミアス」はそのような現象を高速度カメラによって撮られた画像を元にして、二色法により温度画像を得ることを特徴とした温度画像解析ソフトウェアである。

一般の二色法は、放射輝度は温度に依存することを利用して、二つの波長の放射輝度の比から温度を求める方法である。温度解析ソフトで選べる二色法は煤を発光の媒体とした燃焼に適用する Hottel・Broughton 等による計算法と金属などが熱により発光する場合に適用できる二色比計算法がある。H&B 法は実際のディーゼルエンジン燃焼の時火炎の発光が煤からの発光に強く依存するため、煤の分光放射率をもとめ計算式を修正した計算式である<sup>[23]</sup>。HFO-1123 の不均化反応はディーゼルエンジン燃焼と似たように大量の煤が伴うため HFO-1123 不均化反応の火炎動画を用いて温度測定を行う時は二種類の二色法の内 H&B 法を選んで温度測定を行った。

温度解析ソフトで HFO-1123 の火炎動画を分析する前に放射輝度と輝度温度の較正データが必要となる。放射輝度と輝度温度の較正データを作成するには内部に 8 種類の通過率のフィルターがある温度校正用標準光源、放射温度計、拡散板と通過率が異なる ND フィルター (1%、5%、10%と 20%) が必要となる。輝度温度較正データの作成方法としては撮影速度と露光時間に適切な ND フィルターを温度校正用標準光源の光源の手前の枠内へ入

れ温度校正用標準光源のハロゲンランプの電源を入れる。その後放射温度計で内部の通過率が100%のフィルターが標準光源の手前にある位置で枠内に入れたNDフィルターを通った状態で標準光源の温度を測定し記録する。次は内部のフィルターの回転速度を高速カメラでキレイに録画できるように調整し、NDフィルターと通った標準光源の動画を録画する。そして選択したNDフィルターの通過率と温度校正用標準光源の温度を温度解析ソフトの設定データに入力し、撮影した温度校正用標準光源の動画を導入することで放射輝度と輝度温度の校正データを得ることができる。放射輝度と輝度温度の校正データを用いて撮影したHFO-1123の不均化反応の火炎動画から温度を測定することができる。実際に撮影したHFO-1123の不均化反応の火炎画像はFig. 4.2.1のようになる。これは純冷媒で初期圧力条件が150℃、初期圧力条件が0.810MPa、投入エネルギーが26.6Jの実験条件の時に撮影火炎動画である。撮影条件は録画速度が3000fps、露光時間が100 μsである。R32の混合量を30wt%以上混合した場合この露光時間では不均化反応の火炎が見えにくくなり、火炎が見えにくい場合露光時間を100μsから300μsまで増加した。画面中に見える明るく光っている部分は火炎面であり画面中に黒く見えるのはHFO-1123の不均化反応で生成された煤である。本研究ではステンレス鋼製の上下にある二つの窓部からHFO-1123の不均化反応の火炎動画を撮影しているが、下の窓部から撮影した動画不均化反応が着火源の近くからどう伝播して行くのかを観察するために使い、上の窓部から撮影した火炎動画は火炎温度の測定に使う。

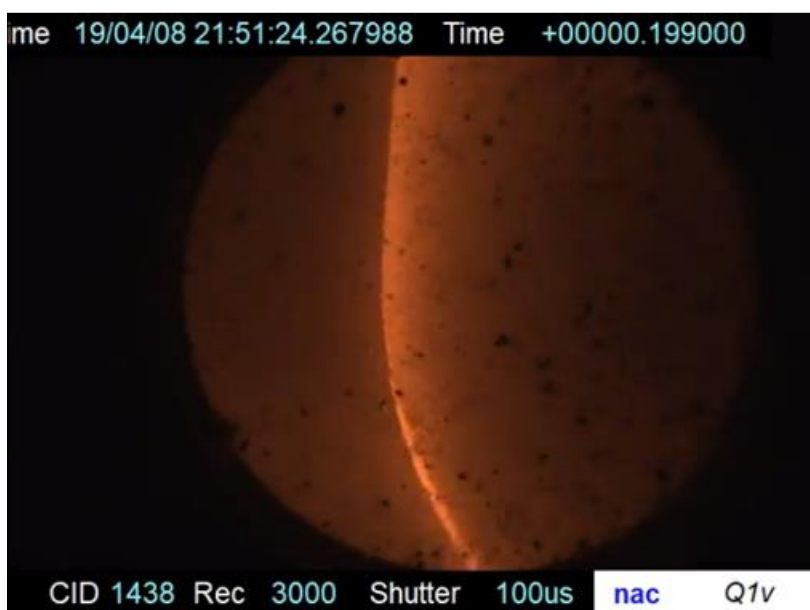


Fig. 4.2.1 純冷媒で初期圧力条件が150℃、初期圧力条件が0.810MPa、投入エネルギーが26.6Jの実験条件の火炎画像

実際に火炎動画から火炎温度を測定する前に温度測定ソフトウェアの温度校正を行った。ろうそくの内炎の最頻温度を熱電対、放射温度計と温度解析ソフトで測定しその結果を比較した。熱電対で測定したろうそくの内炎の位置はFig. 4.2.2のようになる。

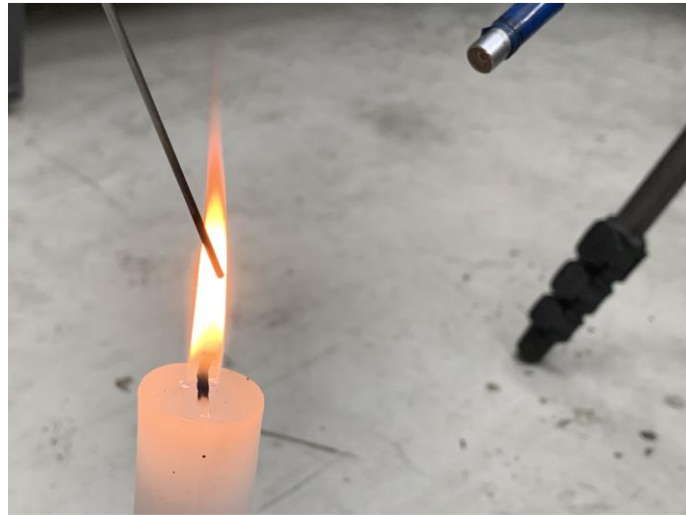


Fig. 4.2.2 熱電対でろうそくの内炎の最頻温度を測定

文献ではホログラフィック投影技術で測定したろうそくの火炎温度は 905~1075°Cである<sup>[24]</sup>。熱電対の測定結果は 800~900°Cであり、放射温度計の測定結果は 1200~1300°Cであった。温度解析ソフトでは二種類の二色法を用いて温度を測定した、二色比計算法の結果は Fig. 4.2.3 に示されているように 1460°Cであり、H&B 法の測定結果は Fig. 4.2.4 に示されているように 1200°Cであった。H&B 法で測定し結果は放射温度計の測定結果とほぼ一致した。

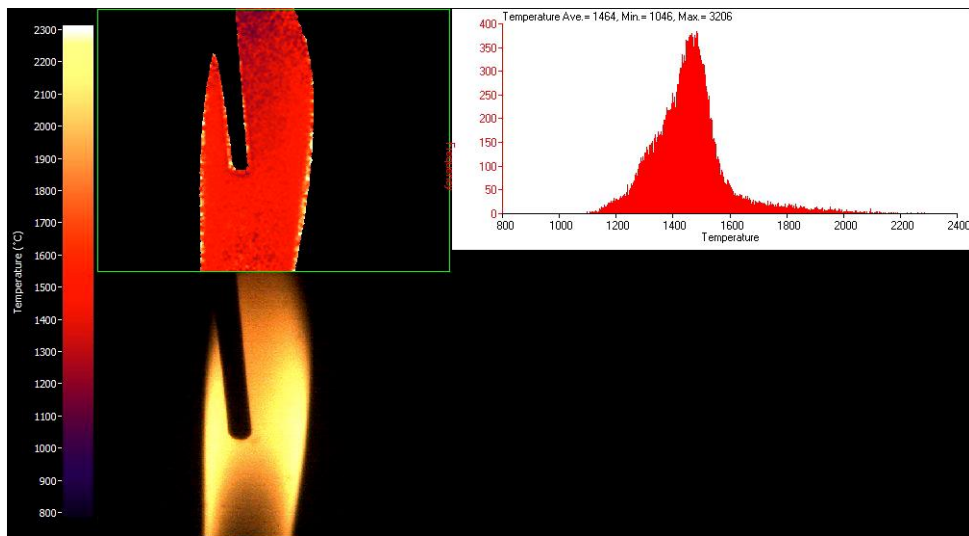


Fig. 4.2.3 二色比計算法でのろうそく内炎温度の測定結果

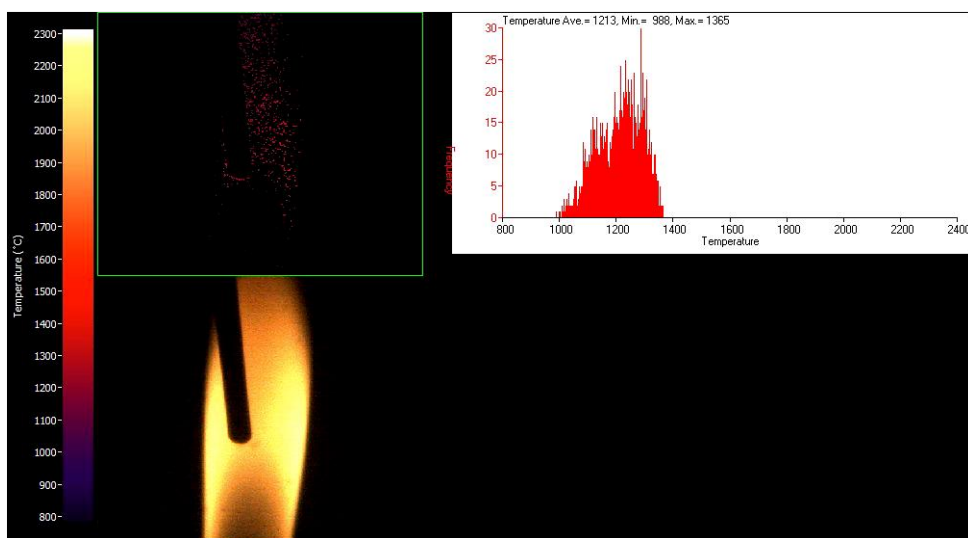


Fig.4.2.4 H&B 法でのろうそく内炎温度の測定結果

ステンレス鋼製耐圧容器の上部の窓部から撮影した火炎動画を温度解析ソフトで温度測定を行った結果、Fig. 4.2.5 のような結果が得られた。左下の動画は実際に撮影した火炎動画であり、左上の動画は温度解析ソフトで行った温度測定の結果を左の温度目盛りに合わせての結果となる。右上には緑の枠内の範囲の温度のヒストグラムとなる。本研究で注目したのは緑の枠内の火炎温度の最頻値であり、最頻火炎温度を熱理論で必要となる既燃ガスの火炎温度とする。

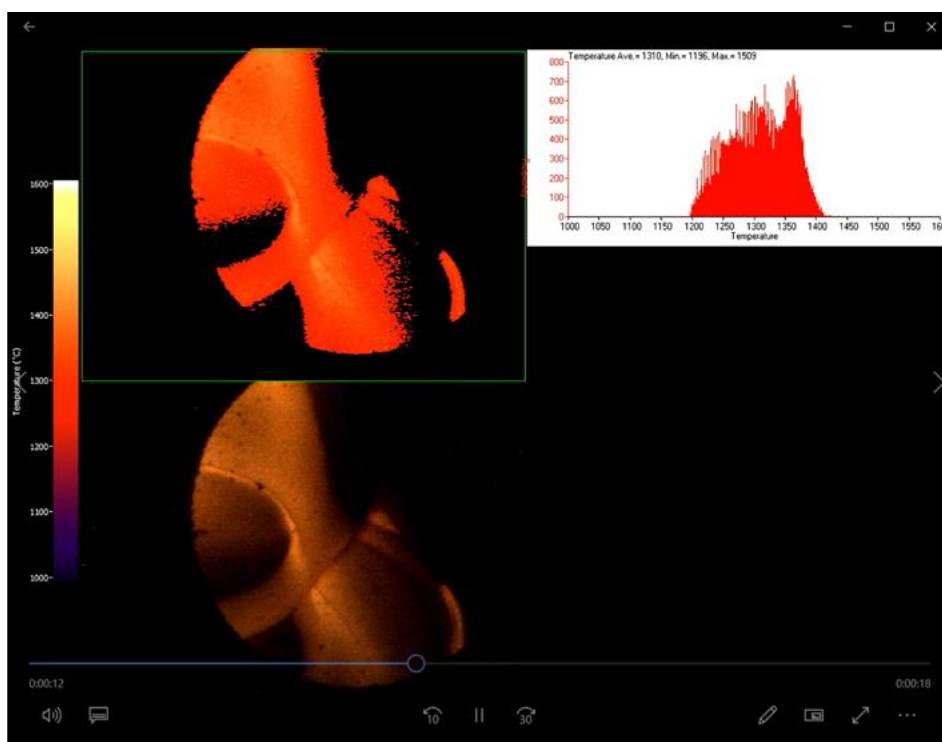


Fig. 4.2.5 温度解析ソフトの温度測定結果

温度解析ソフトの測定結果は火炎の実測値とは異なるため、測定結果の具体的な与えではなく測定結果の温度差に注目した。不均化反応実験で撮影した火炎動画を温度解析ソフト

トで温度測定を行い、各実験条件の最頻火炎温度の最高値と最低値を記録し撮影条件が同じ動画の結果を Fig. 4.2.6 にまとめた。温度測定の結果をしてみると各実験から撮影した火炎動画から測定した火炎温度の最低値は 1200°C程度で変わらなかった。火炎温度の最高値は R32 を混合したかどうかで分かれている。R32 を含んでいない組成（純冷媒あるいは CF<sub>3</sub>I のみを混合した混合ガス）の最高火炎温度はほぼ 1400°Cを超えていた。R32 含んだ組成（R32 のみを混合した混合ガスあるいは CF<sub>3</sub>I と R32 を同時に混合した混合ガス）の最高火炎温度は 1200°Cから 1400°Cの範囲に入る、平均値は 1300°Cとなる。R32 を混合することで HFO-1123 の不均化反応の火炎温度が 150°C程度下がったことが分かった。これは R32 が HFO-1123 不均化反応の反応熱を吸収することで不均化反応の伝播を抑制する熱希釈効果が原因で火炎温度が下がったと考えられる。

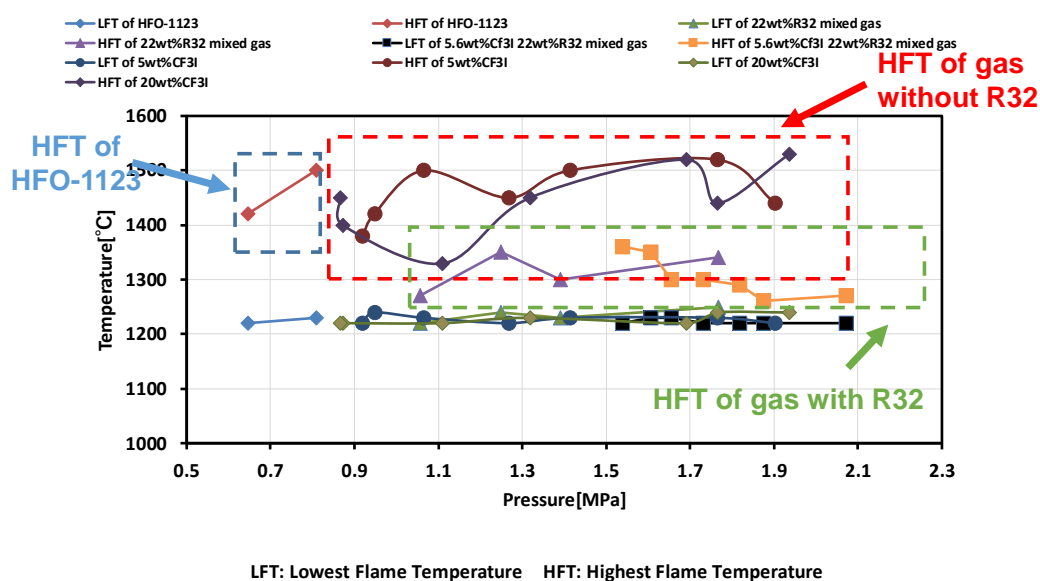


Fig. 4.2.6 火炎温度測定の結果

### 4.3 反応後生成ガス組成分析の結果

本研究では不均化反応が伝播した直後に水冷装置、ストレーナーを通して反応後生成ガスのサンプルを採取した。反応後生成ガスは Fig.4.3.1 のようなフッ化水素専用のサンプリングバッグでサンプルを採取した。



Fig. 4.3.1 不均化反応後生成ガスを採取したサンプリングバック

本研究では不均化反応の反応後生成ガスを GC-MS (ガスクロマトグラフ-質量分析計) で反応後生成ガスの組成について調査を行った。HFO-1123 不均化反応の反応後生成ガスを Fig. 4.3.2 に示されているような容量が 0.1ml のシリンジで GC の注入口に注入する。GC-MS のキャリアガスとしてヘリウムガスを選んだ。

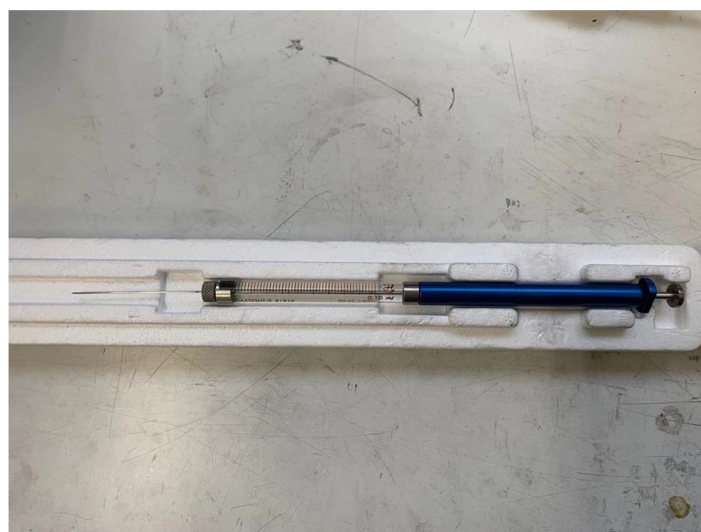


Fig. 4.3.2 不均化反応反応後生成ガスを注入するときを使う容量が 0.10ml のシリンジ

GC で使用したカラムは Fig. 4.3.3 のように Agilent の J&W カラムを使用した。カラムの長さは 25m、内径が 0.32mm と膜厚が 5 膜厚となっている。





Fig. 4.3.3 Agilent の J&W カラム

GC の制御条件は Table 4.3 のように設定した。また注射量が多すぎるとピーク幅が大きくなるのでの一の量のみカラムに入るように Split 倍率を 10 倍にした。

Table 4.3 GC の制御条件

	上昇速度 (°C/分)	温度 (°C)	保持時間 (分)
初期値		60	10
ステップ 1	20	100	3
ステップ 2	20	250	

GC-MS のチューニング結果は Fig. 4.3.4 のようにピークが綺麗に出ている。

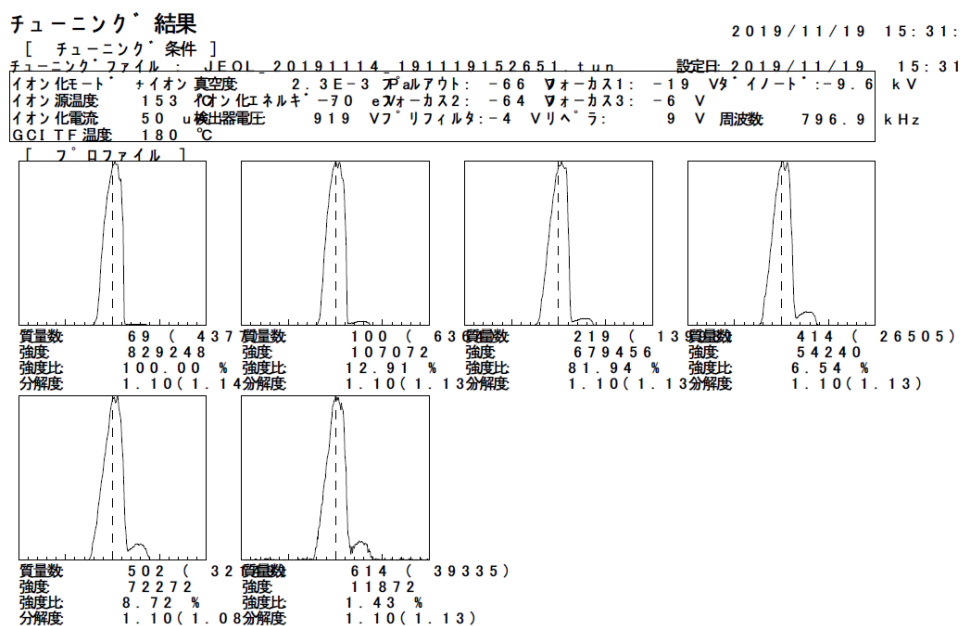


Fig. 4.3.4 GC-MS のチューニング結果

本研究では GC-MS の定性分析で純冷媒の不均化反応伝搬した直後の生成ガス、22wt%R32 混合ガスの不均化反応伝播した直後の生成ガスと 5.6wt%CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの不均化反応伝播した直後の生成ガスの組成について調べた。また定性分析の結果の正しさを検討するために組成が分かっている 5.6wt%CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 の混合ガスを GC-MS で定性分析を行った。その結果を Fig. 4.3.5 に示す。1 : 07 に現れたのは N<sub>2</sub> のピークで、2 : 02 に現れたピークは R32 のピークであり、2 : 49 と 2 : 53 秒に現れたピークは HFO-1123 のピークである。また 16 : 53 に現れたのは CF<sub>3</sub>I である。各成分のマススペクトルデータはライブラリーを参照した。

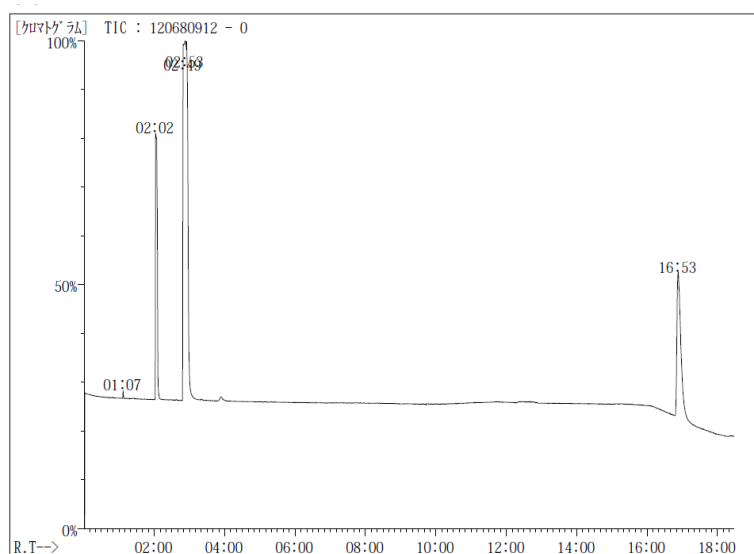


Fig. 4.3.5 5.6wt%CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの定性分析結果

GC-MS の制御設定が同じであるため同じ物質は同じ時間にピークが現れる。純冷媒の不均化反応伝搬した直後の生成ガスの定性分析結果を Fig. 4.3.6 に示す。定性分析の結果から HFO-1123 は上記の 5.6wt%CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの定性分析結果と同じで 2 : 54 にピークが現れている。また N<sub>2</sub> のピークも予想通りに 1 : 07 とほとんど変わらない 1 : 09 に現れた。以上から GC-MS で行った不均化反応が伝播した直後の生成ガスの定性分析結果は信頼性があると考えられる。

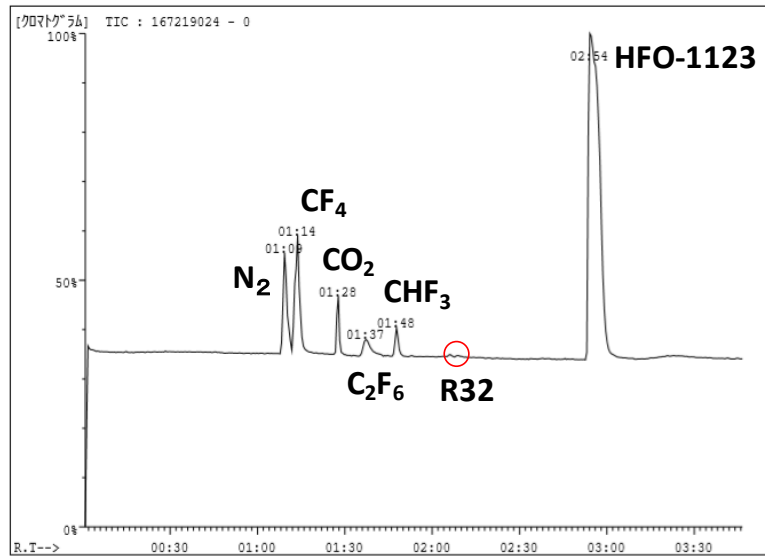


Fig. 4.3.6 純冷媒の不均化反応伝搬した直後の生成ガスの定性分析結果

22wt%R32 混合ガスの不均化反応が伝播した直後の生成ガスの定性分析結果を Fig.4.3.7 に示す。純冷媒の不均化反応が伝播した直後の生成ガスの定性分析と比較すると R32 の部分を除いてほとんど変わらない結果が得られた。上記、温度解析ソフトでの火炎温度測定の結果を並べて比較すると R32 は反応経路を変えて不均化反応の伝播を抑制するより熱希釈効果による抑制効果の方が大きいことが分かった。

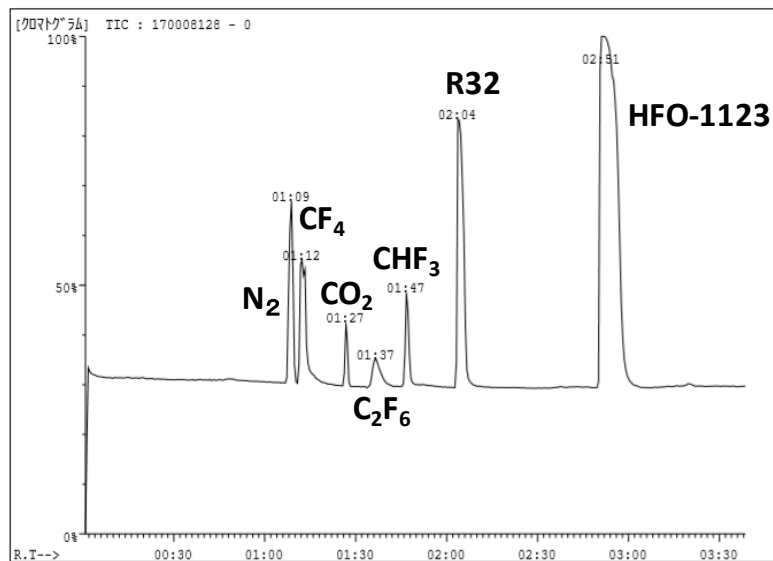


Fig. 4.3.7 22wt%R32 混合ガスの不均化反応が伝播した直後の生成ガスの定性分析結果

5.6wt%CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの不均化反応が伝播した直後の生成ガスの定性分析結果を Fig. 4.3.8 に示す。定性分析の結果を見ると N<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(R32)、HFO-1123 と CF<sub>3</sub>I のピークがそれぞれ 1:10、2:04、2:54 と 16:54 に現れた、これは 5.6wt%CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの定性分析結果と一致している。また少量であるが他の中間生成物が確認できた、これは CF<sub>3</sub>I のヨウ素ラジカルのラジカルトラップ効果で一部の反応経路を変えた結果だと考えられる。

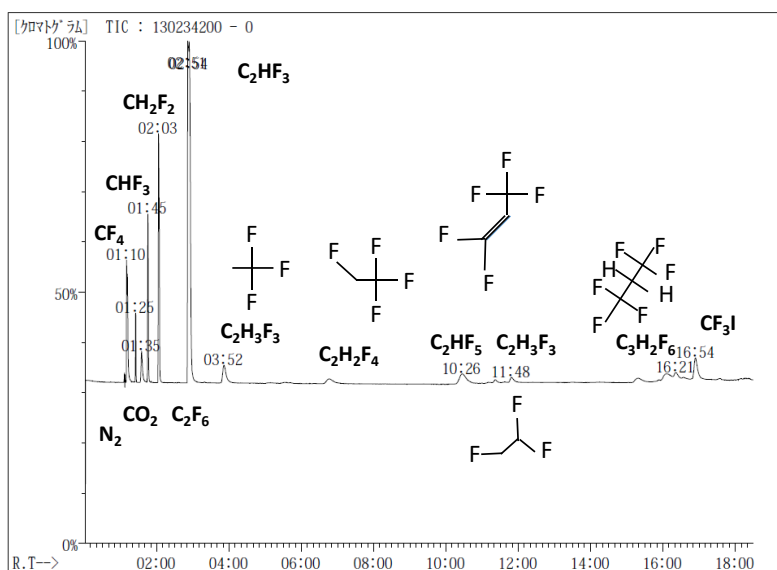


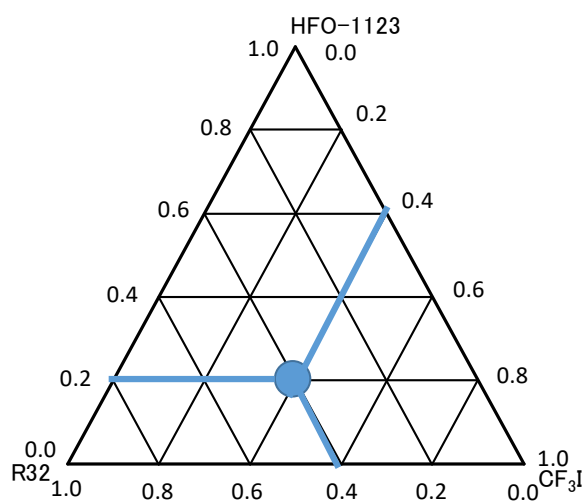
Fig. 4.3.8 5.6wt%CF<sub>3</sub>I\_22wt%R32 混合ガスの不均化反応が伝播した直後の生成ガスの定性分析結果

## 第5章 抑制剤の評価

### 5.1 はじめに

本研究では HFO-1123 の実用化を目指し安全性評価を行った。HFO-1123 を安全に使用するために 150℃の初期温度条件で不均化反応が伝播する境界圧力条件が 2.0MPa を超えた抑制剤を混合した混合ガスの組成について評価を行った。また環境面で維持可能な世界を実現するために混合ガスの GWP 値も 150 まで抑えるという目標を立てた。

効率良く各条件を満たした三組成の混合ガスを探し出すには二種類の抑制メカニズムが異なる抑制剤の抑制効果と混合量の関係を明らかにする必要がある。本研究で行った HFO-1123 及び混合ガスの組成を三角図にまとめた。三角図の見方は Fig. 5.1.1 のようになる。



**HFO-1123:R32:CF<sub>3</sub>I**  
**=0.2:0.4:0.4**

Fig. 5.1.1 三角図の見方

HFO-1123 の不均化反応実験を行った混合ガスの組成を三角図にまとめると Fig. 5.1.2 のようになる。

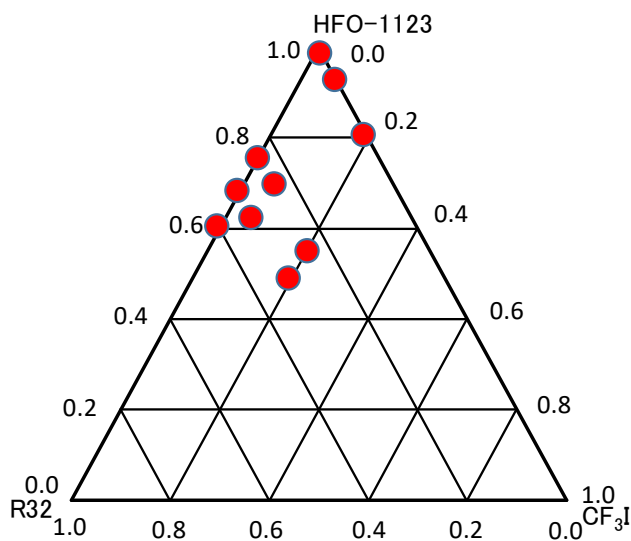


Fig. 5.1.2 HFO-1123 不均化反応実験を行った混合ガスの組成

また各組成の HFO-1123 の不均化反応実験の実験結果を Fig. 5.1.3 に示す。

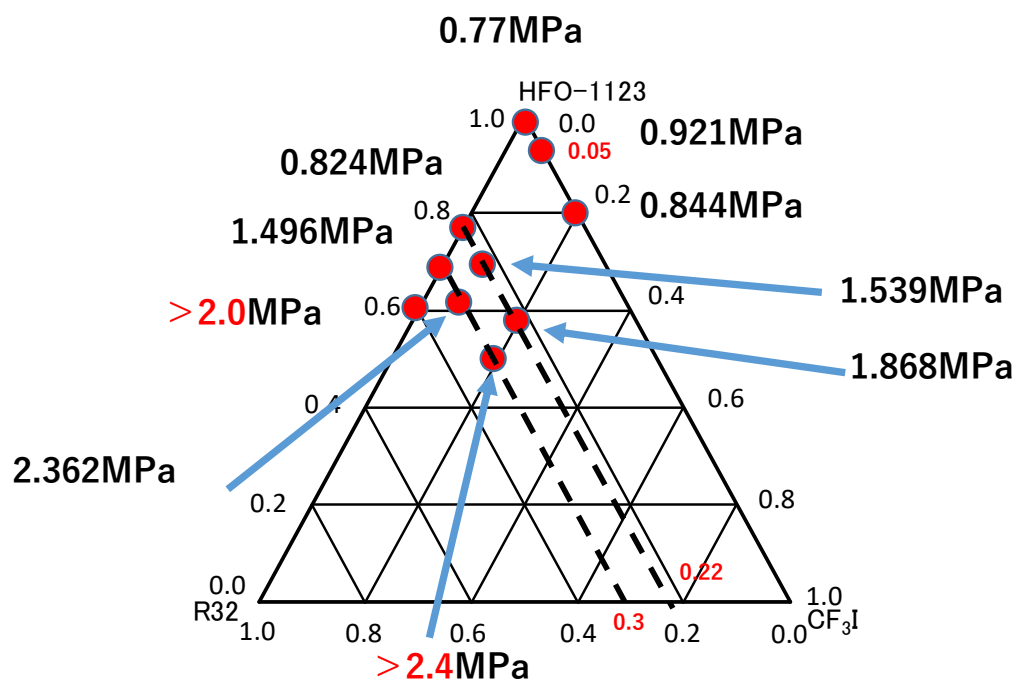


Fig. 5.1.3 各組成の HFO-1123 不均化反応実験の実験結果

## 5.2 R32 の抑制効果

本研究では R32 の抑制効果と混合量の関係を明らかにするために R32 のみを混合した混合ガスと二種類の抑制剤を同時に混合した混合ガスの R32 混合量を変え、混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件について調べた。HFO-1123 の不均化反応実験を行ったガスの組成と HFO-1123 の不均化反応が伝播する境界圧力は Table 5.2.1 になる。そのうち純冷媒と 40wt%R32 混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件は実験で行った最高初期圧力条件が 2.054MPa である、実際の不均化反応が伝播する境界圧力条件は 2.054MPa 以上である。また 20wt%CF<sub>3</sub>I\_30wt%R32 の組成の混合ガスで行った不均化反応実験の最高初期圧力条件が 2.428MPa であるため、実際の不均化反応が伝播する境界圧力は 2.428MPa 以上である。AGC が行った溶断法で HFO-1123 : R32=60 : 40 の混合ガスの実験結果では 150°C の初期温度条件時この組成の混合ガスでは不均化反応が起きないと考えられている [25]。

Table 5.2.1 R32 の抑制効果を評価するために不均化反応実験を行ったガスの組成と境界圧力 (MPa)

R32	HFO-1123	5wt%CF <sub>3</sub> I	20wt%CF <sub>3</sub> I
0 wt%	0.77	0.921	0.844
22 wt%	0.824	1.539	1.868
30 wt%	1.496	2.362	2.428
40 wt%	2.054		

上記の結果をグラフで示すと Fig. 5.2.1 のようになる。実験結果から R32 は CF<sub>3</sub>I を混合しない場合ある混合量を超えないと明らか抑制効果が得られない。これは R32 の抑制メカニズム熱希釈効果がある一定の量を超えないと希釈効果が効かないからだと考えられる。R32 の混合によりより良い抑制効果を求める場合、大量の混合量が必要となる。R32 の抑制効果では混合ガスの熱容量が重要であり、混合ガスの物性は分子レベルのシミュレーションで計算することができる [26]。

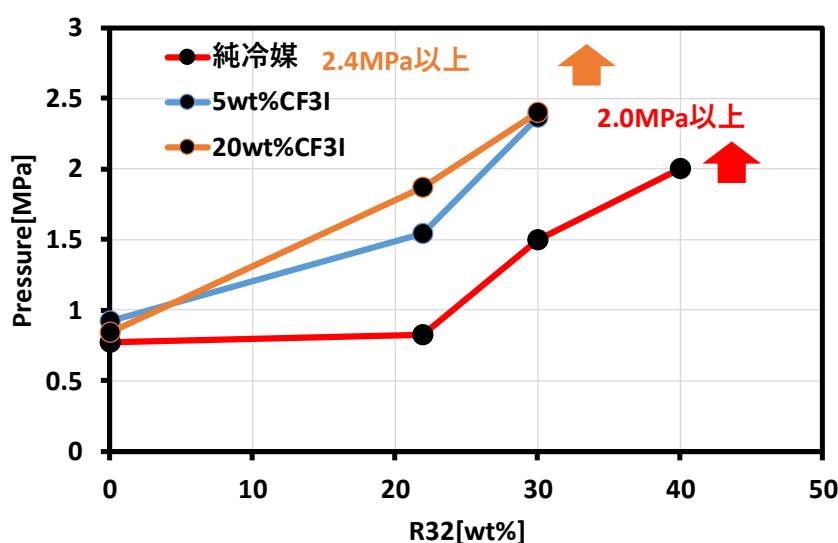


Fig. 5.2.1 R32 の抑制効果の評価

### 5.3 CF<sub>3</sub>I の抑制効果

上記と同じように本研究では CF<sub>3</sub>I の抑制効果と混合量の関係を明らかにするために CF<sub>3</sub>I のみを混合した混合ガスと二種類の抑制剤を同時に混合した混合ガスの CF<sub>3</sub>I 混合量を変え、混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力条件について調べた。HFO-1123 の不均化反応実験を行ったガスの組成と HFO-1123 の不均化反応が伝播する境界圧力条件は Table 5.3.1 になる。上記と同じく結果のうち 20wt%CF<sub>3</sub>I\_30wt%R32 の組成の混合ガスで行った不均化反応実験の最高初期圧力条件が 2.428MPa であるため、実際の不均化反応が伝播する境界圧力条件は 2.428MPa 以上である。

Table 5.3.1 CF<sub>3</sub>I の抑制効果を評価するために不均化反応実験を行ったガスの組成と境界圧力 (MPa)

CF <sub>3</sub> I	HFO-1123	22wt%R32	30wt%R32
0 wt%	0.77	0.824	1.496
5 wt%	0.921	1.539	2.362
20 wt%	0.844	1.868	2.428

上記の結果をグラフで示すと Fig. 5.3.1 のようになる。実験結果から CF<sub>3</sub>I は R32 を混合しない場合、混合量を増加しある一定値を超えると HFO-1123 の不均化反応が伝播する境界圧力が逆に下がった。これは CF<sub>3</sub>I の抑制効果はある一定の混合量を超えると逆に抑制効果が低下することを意味している。原因としては CF<sub>3</sub>I の抑制メカニズムはヨウ素ラジカルによるラジカルトラップ効果で反応の経路を変えて不均化反応が伝播を抑制するが、この効果が効くのは HFO-1123 の不均化反応が伝播する初期ステージであるため、初期ステージで抑制できなかった場合不均化反応はそのまま伝播してしまう。また CF<sub>3</sub>I のみ混合した時の抑制効果がある一定量を超えた場合逆に下がるのは CF<sub>3</sub>I の分解熱が HFO-1123 の不均化反応の伝播を促進させたと考えられる。

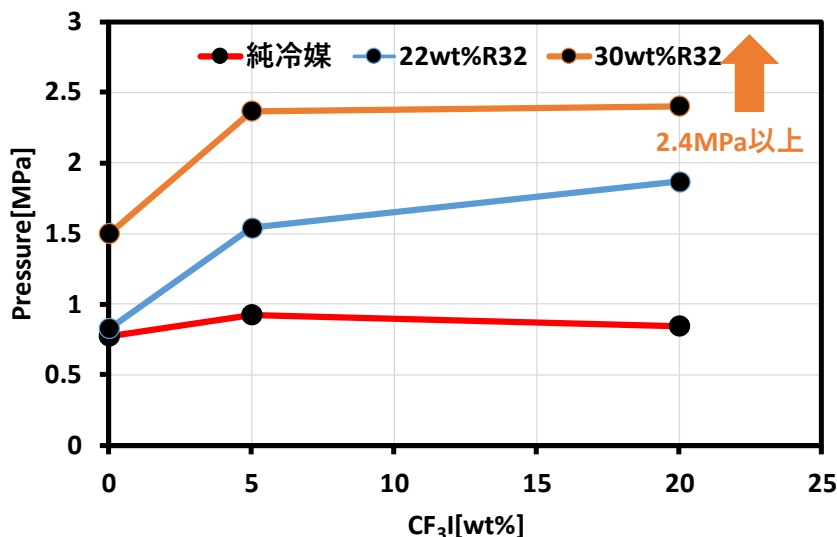


Fig. 5.3.1 CF<sub>3</sub>I 抑制効果の評価



## 5.4 抑制剤の相乗効果

上記の結果から R32 を HFO-1123 と混合し良い抑制効果を求める場合は大量な混合量が必要となる。また CF<sub>3</sub>I の抑制効果は不均化反応が伝播する初期に効くため少量の量を混合すればある程度の抑制効果が得られる。初期ステージで不均化反応の伝播を止められなかった場合、不均化反応はそのまま伝播してしまう。また混合量を増やした場合 CF<sub>3</sub>I の分解熱により不均化反応の伝播を抑制するのではなく逆に不均化反応の伝播を促進してしまう。一種の抑制剤のみ混合する場合、優れた抑制効果は得られなかった。本研究の実験結果では HFO-1123 と R32 の混合ガスに少量 (5wt%) の CF<sub>3</sub>I を混合することで Table 5.4.1 に示されているように HFO-1123 の不均化反応が伝播する境界圧力条件が大幅に上昇した。

Table 5.4.1 R32 混合ガスに CF<sub>3</sub>I 混合することによる抑制効果の変化

CF <sub>3</sub> I	HFO-1123	22wt%R32	30wt%R32
0 wt%	0.77	0.824	1.496
5 wt%	0.921	1.539	2.362

上記のような二種類の抑制メカニズムの抑制剤を同時に混合した時に得た相乗抑制効果は純冷媒と混合した時はそれ程の抑制効果が得られなかった CF<sub>3</sub>I の抑制メカニズムヨウ素ラジカルによるラジカルトラップ効果が R32 の抑制メカニズム熱希釈効果によりエネルギー密度が低下し、不均化反応の伝播する速度を緩和したことによりラジカルのラジカルトラップ効果が HFO-1123 の不均化反応が伝播する初期ステージより長く効くことができたと考えられる。つまり R32 と同時に混合するところにより CF<sub>3</sub>I のヨウ素ラジカルのラジカルトラップ効果が効く範囲が広がった。その結果混合ガスの不均化反応が伝播する境界圧力が大幅に上昇した。

## 第6章 結論

本研究では研究室の先行研究また冷媒 HFO-1123 の提供者である株式会社 AGC の先行研究を参考に熱理論から最小着火エネルギー $E_{min}$ の理論式及び修正式に基づいて HFO-1123 の不均化反応が伝播する初期温度条件と初期圧力条件の境界条件について溶断法の実験結果を用いて熱理論の妥当性を検討した。また熱理論では未知であった反応次数 $N$ と活性化エネルギー $E$ を求める方法を探すために熱モデルを構築してみた。

熱理論及び熱モデルの妥当性の検討に必要なデータを得るために HFO-1123 の不均化反応実験を行った。最初は投入エネルギーが制御しやすい溶断法で HFO-1123 の不均化反応が伝播する境界条件について調査を行った。その後着火法をアーク放電に切り替え初期温度条件を 150°C に固定し HFO-1123 純冷媒の不均化反応が伝播する境界条件について調べた結果溶断法の結果とほとんど変わらなかった。

その後同じく初期温度条件を 150°C に固定し抑制剤の抑制効果を評価するために HFO-1123 に抑止剤を混合した混合ガスの組成を変えて混合ガスの不均化反応が伝播する境界条件について調べるために不均化実験を行った。行った実験結果から各抑制剤の混合量と混合ガスの HFO-1123 の不均化反応が伝播する境界条件を比較することで抑制剤の抑制効果を評価し、二種類の抑制メカニズムが異なる抑制剤を同時に混合すると抑制剤の相乗効果が得られることが分かった。評価した結果に基づき次世代冷媒の各条件を満たした混合ガスの組成の有望な領域が Fig. 6 に示されている範囲にあることが分かった。

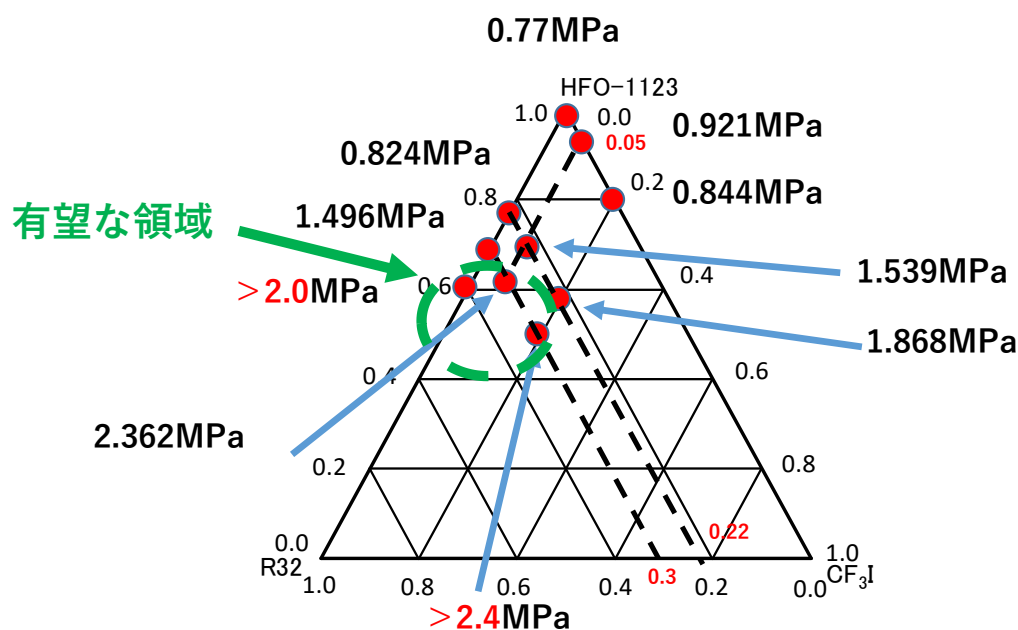


Fig. 6 次世代冷媒として有望な混合ガスの組成

また実験中に撮影した火炎動画を温度測定ソフトウェアで解析することで HFO-1123 不均化反応の火炎温が R32 を混合した時としていない時で分かれていることが分かった。これは R32 の熱希釈効果により火炎温度が下がったと考えられる。

HFO-1123 の不均化反応が伝播した直後の生成ガスのサンプルをサンプリングバックで取り GC-MS で定性分析を行い、生成ガスの組成について調べた。その結果 R32 を混合した場合生成物変わらなかったため R32 は反応経路を変えて抑制するより熱希釈効果で HFO-1123 の不均化反応の伝播を抑制したとことが分かった。CF<sub>3</sub>I を混合した時は少量の

中間生成物が検知できたため、 $\text{CF}_3\text{I}$  は反応経路を変えて HFO-1123 の不均化反応の伝播を抑制したことが分かった。

初期温度  $150^\circ\text{C}$ 、初期圧力  $2\text{MPa}$  以上で不均化反応が伝播しないという条件を目指して新規冷媒を探索した結果、以下の結論を得た。

(1) GWP150 以下の新規冷媒

$5\text{wt}\%\text{CF}_3\text{I}/22\text{wt}\%\text{R32}/73\text{wt}\%\text{HFO1123}$  混合冷媒の不均化反応の境界圧力は  $1.54\text{MPa}$  で、初期圧力  $2\text{MPa}$  以上という条件を満たすことはできなかった。

(2) GWP200 以下の新規冷媒

$5\text{wt}\%\text{CF}_3\text{I}/30\text{wt}\%\text{R32}/65\text{wt}\%\text{HFO1123}$  混合冷媒の不均化反応の境界圧力は  $2.36\text{MPa}$  で、初期圧力  $2\text{MPa}$  以上という条件を満たすことができた。しかし、GWP は 200 であり、もっと小さい冷媒の探索が必要である。

今後の研究方針は以下のようなになる。

- ① 構築できなかった HFO-1123 の不均化反応の熱モデルの検討。
- ② 新しい抑制剤を探し、混合ガスの組成を 3 成分系から 4 成分系まで増やす。また高い抑制効果を持つ混合ガスの組成について検討し、次世代冷媒としての条件（GWP が 150 以下、 $150^\circ\text{C}$  の初期温度条件の時の境界圧力が  $2\text{MPa}$  を超える。）を満たした有望な混合ガスの組成を探す。
- ③ 複雑システムと非平衡熱力学の知識を用いて理論的に抑制剤の相乗効果を解明する。

## 参考文献

- [1] 経済産業省「燃焼性試験方法の調査報告書」  
[http://www.meti.go.jp/meti\\_lib/report/2015fy/000610.pdf](http://www.meti.go.jp/meti_lib/report/2015fy/000610.pdf)
- [2] 日本冷凍空調学会「微燃性冷媒リスク評価研究会 最終報告書」  
[http://www.jsrae.or.jp/committee/binensei/final\\_report\\_2016\\_jp.pdf](http://www.jsrae.or.jp/committee/binensei/final_report_2016_jp.pdf)
- [3] 「SIによる上級冷凍受験テキスト」 pp.31-33 日本冷凍空調学会, (1997)
- [4] DuPont Central R&D, Wilmington, Del. Chemical & Engineering News (22 Dec 1997) Vol. 75, No. 51, pp. 6.
- [5] Ya.A.Lisochkin, et al., Combustion, Explosion, and Shock Waves, 42(2), 2006, 140-143
- [6] 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構研究評価委員会  
「高効率ノンフロン型空調機器技術の開発」事後評価報告書  
<http://www.nedo.go.jp/content/100861828.pdf>
- [7] Makoto ITO, Naoya KUROKAWA, Chaobin DANG, Eiji HIHARA, Disproportionation Reaction of HFO-1123 Refrigerant, 17th International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue, July 9-12, 2018, 2674
- [8] Tetsuo Otsuka, Hidekazu Okamoto, Katsuya Ueno, Masamichi Ippommatsu and Ritsu Dobashi, Development of control method of HFO-1123 disproportionation and investigation of probability of HFO1123 disproportionation. AGC Research Report 68 (2018)
- [9] Tetsuo Otsuka, Katsuya Ueno, Hidekazu Okamoto, Masamichi Ippommatsu, Ritsu Dobashi, Analysis of disproportionation process of trifluoroethylene using high powerspark ignitions over 5 J, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Volume 51, January 2018, Pages 36-41
- [10] 福島 正人、橋本 真維 :低 GWP 冷媒"AMOLEA"の開発 旭硝子研究報告 65, 55-60, 2015 旭硝子中央研究所
- [11] B. Lewis, G. von Elbe, Combustion, Flames, and Explosions of Gases second ed, Academic Press, New York (1961) 323-346.
- [12] S. R. Turns, An Introduction to Combustion, 3ed ed., 258-310
- [13] Williams, F.A. 1985. Combustion Theory, 2nd Ed. Menlo Park, CA: Benjamin/Cummings; pp. 130-6, 265-93.
- [14] Strehlow, R. A. Combustion Fundamentals, McGraw-Hill(1984)
- [15] 新岡 嵩, 河野 通方, 佐藤 順一: 燃焼現象の基礎 オーム社 2001
- [16] K. Takizawa et al Effects of temperature and pressure on quenching distances of difluoromethane (R32) and ammonia (R717), Science and Technology for the Built Environment Volume 24, 2018 - Issue 1 Pages 97-104
- [17] 水谷 幸夫: 燃焼工学 森北出版株式会社 第3版 (2002/5/1)

- [18] Haruhiko Fukaya, Yoshio Hayakawa, Hidekazu Okamoto, Katsuya Ueno, Tetsuo Otsuka, Theoretical study of disproportionation reaction of fluorinated ethylenes, *Journal of Fluorine Chemistry*, Volume 200, August 2017, Pages 133-141
- [19] 平山喜久治, フッ素系消火剤, *油化学*, 第35卷第8号(1986)
- [20] O. Mathieu, J. Goulier, F. Gourmel, M.S. Mannan, N. Chaumeix, E.L. Petersen, Experimental study of the effect of CF<sub>3</sub>I addition on the ignition delay time and laminar flame speed of methane, ethylene, and propane, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 35, Issue 3, 2015, Pages 2731-2739
- [21] Susan Solomon, James B. Burkholder, A. R. Ravishankara, and Rolando R. Garcia, Ozone depletion and global warming potentials of CF<sub>3</sub>I, *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, VOL. 99, NO. D10, PAGES 20,929-20,935, OCTOBER 20, 1994
- [22] Tetsuo Otsuka, Katsuya Ueno, Hidekazu Okamoto, Masamichi Ippommatsu, Ritsu Dobashi, Analysis of disproportionation process of trifluoroethylene mixtures, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Volume 54, July 2018, Pages 179-182
- [23] Hiroshi CHO, Satohi SUGAYA, Takeyuki KAMIMOTO, Yuzo AOYAGI and Hideaki OSADA, Measurements of flame temperature and KL factor in a diesel engine by the two-color Method, *The Bulletin of Institute of Technologists*, No. 3
- [24] Shobhna Sharma, Gyanendra Sheoran, and Chandra Shakher, Digital holographic interferometry for measurement of temperature in axisymmetric flames, *APPLIED OPTICS* / Vol. 51, No. 16 / 1 June 2012
- [25] Mai Hashimoto, Tetsuo Otsuka, Masato Fukushima, Hidekazu Okamoto, Hiroki Hayamizu, Katsuya Ueno & Ryo Akasaka, Development of New Low-GWP Refrigerants—Refrigerant Mixtures Including HFO-1123, *Science and Technology for the Built Environment*, (2019) 25, 776–783
- [26] Md. Sarwar Alam, Ji Hwan Jeong, Thermodynamic properties and critical parameters of HFO-1123 and its binary blends with HFC-32 and HFC-134a using molecular simulations *International Journal of Refrigeration*, Volume 104, August 2019, Pages 311-320

## 謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のプロジェクト「省エネ化・低温室効果を達成できる次世代冷媒・冷凍空調技術及び評価手法の開発／次世代冷媒の安全性・リスク評価手法の開発」の下で実施された。関係各位に感謝を申し上げます。

また HFO-1123 の開発者である AGC そして CF<sub>3</sub>I を提供してくださった東ソー・エフテックに感謝を申し上げます。

### ・飛原先生

まずはご定年おめでとうございます。二年間に渡るご指導ありがとうございました。

飛原先生には本研究の進め方からグラフの作り方やスライド資料の作り方まで丁寧な指導を頂いたおかげで研究を順調に進めることができました。非常に素晴らしく有意義なプロジェクトに参加させて頂き、様々な新しいことを触れ合う中新しい知識と貴重な経験を積むことができた事をととても幸いだと感じています。また実験で新発見が得られた時や、毎回の NEDO の HFO-1123 研究会の後には今後の研究方針の変更についても指導して頂き誠にありがとうございました。今後のご健康と、さらなる発展とご活躍を願っております。

### ・党先生

党先生には研究会発表と学会発表や交流会の発表の違いについて何度も指導して頂き、誰にでも分かり易く資料を作ることの重要性を強く感じました。研究活動にも自身の経験を共有してくださってありがとうございました。2年間の間お世話になりました。

同じ研究室の先輩伊藤さん、東さんと何さんには実験装置や研究で直面した困難についての相談に付き合ってく頂き、二年間の間お世話になりました。

同じ研究室の同級生平井さん、芦原さんと山村さんや、同じ研究室の留学生程さん、董さん楊さんと張さん達や同じ柏キャンパスの徐さん、呂さんと秦さん達には共に豊かなキャンパス生活を過ごせ、記憶に残る大切な思い出ができたことを幸いだと感じています。