

平成22年6月10日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2009

課題番号：19560853

研究課題名（和文） 濡れ性の制御による過冷却度制御の研究

研究課題名（英文） Control of Degree of Supercooling by Controlling Wettability

研究代表者

平野 聡（HIRANO SATOSHI）

独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・研究グループ長

研究者番号：60357861

研究成果の概要（和文）：太陽熱や産業排熱、都市排熱などを有効に利用するには、効率的な蓄熱技術が不可欠である。物質が液体から固体へ変化する際に熱を放出する性質を利用した潜熱蓄熱技術において、物質が凍り始める温度を濡れ性の利用で制御することを考える。融液中の不溶性粒子や蓄熱容器の接触角、充填質量が凝固開始温度に及ぼす影響を、数種の代表的な蓄熱候補物質について調べ、凝固開始温度の制御効果を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Effective thermal energy storage is essential for effective use of solar heat, industrial waste heat, and urban waste heat. Latent heat thermal energy storage uses the characteristic that materials release heat during the change from liquid to solid. This work aims at control of nucleating temperatures of materials by controlling wettability. The influences of insoluble particles in the melt of several kinds of representative phase change materials (PCMs), mass of the PCMs that are filled up in storage capsules, and contact angles of the PCMs on the capsules, on the maximum degree of supercooling were investigated. From the experiments, control effect of wettability on the starting temperature of solidification was evaluated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー輸送・貯蔵、結晶制御、相変化蓄熱材、過冷却、濡れ性

1. 研究開始当初の背景

エネルギーの大量消費による地球温暖化や化石燃料の枯渇といった切実な問題を解決するためには、自然に調和しつつエネルギー

をより有効に活用する必要がある。産業排熱や都市排熱、再生可能エネルギー等、十分に活用されていないエネルギーの有効利用も、その技術的な解決策の一つである。排熱や再

生可能エネルギーは一般に偏在し、時間的に変動しやすいので、それらを効果的に活用するためには、需給のずれを調節するためのエネルギー貯蔵技術が不可欠となる。

潜熱蓄熱（相変化蓄熱）の利点は、熱を抽出する際の温度が転移点に維持されることと、体積当たりの蓄熱量が大きいことである。したがって、潜熱蓄熱は都市のような設備空間の限られた地域で特に有効となり、今後その活用が期待されている。しかし、従来の潜熱蓄熱は顕熱蓄熱の延長として実用化されているものがほとんどであり、排熱や再生可能エネルギー等の利用システムに適合する中長期的な貯蔵を可能とする技術は、十分に研究されていないのが実状である。たとえば、太陽熱を潜熱貯蔵して床暖房に利用するシステムでは、昼間に取得し、貯蔵した太陽熱を、夜間から翌早朝までの時間帯に抽出して床暖房を持続させる必要があるが、従来型の潜熱蓄熱では翌朝に利用できる貯蔵熱量が不足し、追加の暖房エネルギーを投入せざるをえないことがある。この原因は、従来型の潜熱蓄熱や顕熱蓄熱では貯蔵された熱が需要のいかんによらず常に環境中へ放出されてしまうことにある。

相変化の履歴を上手く利用すれば、潜熱蓄熱を中長期的に行うことができる。たとえば、燐酸水素二ナトリウム十二水和物 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、示差走査熱量計 (DSC) による融点 35.5°C 、以下燐酸ソーダと略記) の融液を冷却した場合、融点では凝固が始まらずに液体のままで過冷却され、融点よりも低温で凝固を開始するのが一般的である。一旦凝固が始まれば、燐酸ソーダの温度は融点に回復し、凝固が完了するまで融点のポテンシャルの熱を放出し続ける。このような性質を利用すれば、物質を過冷却状態のまま低温で保存し、必要時に凝固させて融点近傍の高温の熱を得ることができる。

過冷却現象を効果的に利用するには、蓄熱材の融解・凝固挙動を明らかにし、その制御技術を確立する必要がある。過冷却の挙動は、金属に対しては冶金において研究が進められてきているが、それ以外では氷蓄熱の要素技術として研究が進められてきているだけである。また、従来の潜熱蓄熱技術はもっぱら過冷却をいかに防止するのみに精力が注がれてきたので、過冷却の安定制御が研究された例はほとんどなかった。

2. 研究の目的

過冷却度の大きさは、過冷却蓄熱にとって設計上不可欠の情報となる。これまでの研究によれば、特定の条件下では過冷却度が大きく変化することが実験から明らかになっている。たとえば、近年開発が進められてきている超撥液面上では、無機塩融液の過冷却度

が数 $^\circ\text{C}$ 大きくなる場合のあることが観察されている。また、無機塩融液内の不溶性粒子を減少させることで、過冷却度が数 $^\circ\text{C}$ 大きくなる場合のあることも観察されている。金属の不均一核生成に接触面の濡れ性が関与することは、冶金学で明らかにされてきている。過冷却度を濡れ性によって能動的に制御できれば、たとえば設計した特定の温度で自発的に凝固を開始する潜熱蓄熱体を創成することが可能になる。あるいは、能動的な発核操作を行うまでは過冷却状態を確実に保持する潜熱蓄熱体を創成することが可能になる。しかし、無機物や有機物の挙動については、前述の水以外に詳細な研究が見られない。そこで、一般的な蓄熱材の接触面の濡れ性と過冷却度との関係を定量的に明らかにし、過冷却度を能動的に制御する技術の進展に寄与することを目的とする。

具体的には、蓄熱材の不溶性粒子の平均粒径や容器への充填質量が過冷却度に及ぼす影響を、蓄熱材候補として検討されてきている数種の有機化合物について、実験的に定量化する。さらに、一定の粒径分布、容器充填質量の下で、容器の濡れ性が過冷却度に及ぼす影響を実験的に定量化し、過冷却利用の可能性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 不溶性粒子の濡れ性は実測困難であるが、粒子の材質や形状がほぼ均一であると仮定すれば、平均粒径を指標とする清浄度で関係付けられるものと考えられる。そこで、蓄熱材の不溶性粒子の平均粒径が最大過冷却度に及ぼす影響を、代表的な蓄熱材候補物質について、実験的に定量化する。

具体的には、ポリエチレングリコール ($\text{HO}-(\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-})_n\text{-H}$ 、重量平均分子量 7300~10200、DSC 融点 57.1°C 、以下 PEG と略記) の融液を別々に平均孔径 $1\mu\text{m}$ 、 $0.45\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ の濾紙で濾過し、濾液中の不溶性粒子の粒度分布と濾液の融解・凝固特性を調べる。PEG は室温では固相なので、凝固による濾過処理装置内の閉塞を避けるために、濾過工程全体を試料の融点以上に保持する。

無濾過の融液および各濾液の一般的な融点、融解熱、凝固開始温度は示差走査熱量計で測定する。バルクでの融解・凝固特性は、無濾過も含めた 80g の各試料を 100ml の容器に個別充填密封し、環境試験機で 12 時間を 1 周期とする加熱・冷却操作を反復することで調べる。環境試験機の空気循環槽を用いた測定での凝固開始温度は、樹脂容器底外面に貼付した T 熱電対 (JIS クラス 1) で測定される温度が凝固熱によって下降から上昇に転じる際の温度とする。結晶核生成理論で示されるように、発核はボルツマン因子による確率的な現象なので、過冷却度もばらつきを持

つ。このため、過冷却度測定には試料ごとに複数回の測定を行い、平均値を求めるものとする。

粒度分布は光子相関法（動的光散乱法）の粒度分布計で測定する。分散媒には蒸留水を使用し、各試料を 1wt%程度で分散させ、15 回程度の測定の平均から粒度分布を求める。さらに、その操作を分散媒と試料を交換して 3 回以上繰り返し、それぞれのピーク値の平均を試料中の不溶性粒子の平均粒径とする。

(2) 容器への充填質量が最大過冷却度に及ぼす影響を、代表的な蓄熱材候補物質について、実験的に定量化する。

具体的には、PEG、D-スレイトール ($\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、DSC 融点 87.0°C 、以下スレイトールと略記)、エリスリトール ($\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、DSC 融点 118.0°C) を蓄熱材候補物質とし、DSC と環境試験機などを用いて、最大過冷却度を求める。使用 DSC のアルミニウム製密閉試料容器には $50\ \mu\text{l}$ 程度まで試料を充填できる。このため、 30mg 以下の試料の融点および融解熱の測定には DSC を使用する。DSC での試料冷却速度は、充填量が少ない試料では $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とするが、充填量の大きな試料では DSC 熱流束が計測器の測定可能範囲を超えないように $2^\circ\text{C}/\text{min}$ または $1^\circ\text{C}/\text{min}$ とする。DSC を使えない 30mg を超える試料の測定には、市販の樹脂製密閉容器を使用する。容器を温度制御可能な空気循環槽に設置し、試料を加熱して完全に融解させた後に、 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ ($0.167^\circ\text{C}/\text{min}$) で徐々に冷却することで凝固開始温度を測定する。樹脂容器の材質は、PEG に対してはポリプロピレン樹脂を、スレイトール及びエリスリトールに対しては耐熱性の問題からフッ素樹脂 (Perfluoroalkoxy, PFA) を用いる。空気循環槽を用いた測定での凝固開始温度は、(1) の実験方法と同様に樹脂容器底外面に貼付した熱電対で測定する。この場合の融点は、容器内圧変化の影響を小さいとみなして、DSC で測定される融点の平均値に等しいと考える。

(3) 容器への濡れ性が最大過冷却度に及ぼす影響を、代表的な蓄熱材候補物質について、実験的に定量化する。

具体的には、PEG と D-スレイトールを蓄熱材候補物質とし、材質の異なる 5 種類の容器に 1.00g ずつ充填して環境試験機の空気循環槽に設置し、試料を加熱して完全に融解させた後に、 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ ($0.167^\circ\text{C}/\text{min}$) で徐々に冷却することで凝固開始温度を測定する。容器の材質は、入手の都合から硬質ガラス、アルミニウム、ステンレス鋼、ポリプロピレン樹脂、フッ素樹脂 (PFA) とする。凝固開始温度は、(1) の実験方法と同様に容器底近傍の

外壁面に貼付した熱電対で測定する。凝固開始温度は 10 回程度の融解・凝固の繰り返しで一定値に収束する傾向があるので、9 回目と 10 回目の凝固時の温度の平均値を測定値とする。容器の濡れ性は、液滴法で測定される接触角を指標とする。

4. 研究成果

(1) PEG の融液を平均孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した場合の、不溶性粒子の粒子径分布を図 1 に例示する。図 1 のように、濾紙の公称孔径を超える大きさの粒子がほぼ除去できており、濾紙による不溶性粒子の除去操作の妥当性が確認された。

PEG の融液の不溶性粒子の平均粒径が最大過冷却度に及ぼす影響を調べた結果を図 2 に示す。図 2 のように、不溶性粒子の除去は過冷却度の拡大効果に寄与し、 $0.5\ \mu\text{m}$ 程度以上の径の粒子除去は効果が小さいが、 $0.5\ \mu\text{m}$ 程度より小さい粒子の除去で効果が大きく、孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ の濾過によれば、最大過冷却度が 5.5°C から 9.8°C へ 78% 拡大し、過冷却現象がより有効に利用可能となることがわかった。また、図示していないが、過冷却度の拡大効果は融解と凝固を反復しても変化しないことも明らかにした。

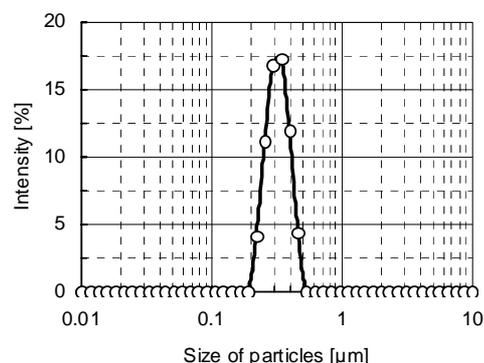


図 1 ポリエチレングリコール中の不溶性粒子の粒子径分布 ($0.45\ \mu\text{m}$ フィルター濾過)

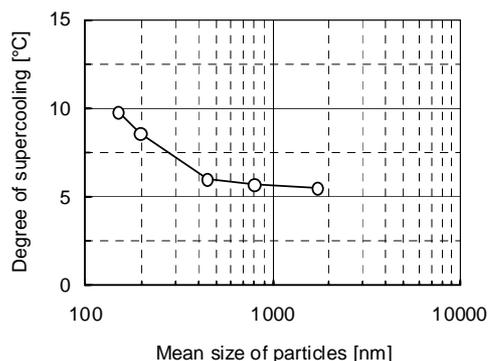


図2 ポリエチレングリコール中の不溶性粒子の平均粒子径と最大過冷却度との関係

(2) PEG、スレイトール、エリスリトールの容器への充填質量が最大過冷却度に及ぼす影響を調べた結果を図3、4に示す。図3には参考として過去に実施した磷酸ソーダの測定結果も加えてある。各図中の破線及び点線は測定値の累乗近似線である。図3、4によれば、均一核生成理論から予想されるように、各試料の最大過冷却度は充填質量の増加とともに減少し、自発的凝固開始温度が融点に近づいていることがわかる。図3のようにPEGの最大過冷却度は磷酸ソーダの3分の1程度であり、充填質量への依存性が小さく、実用上は8°C程度が最大と考えられる。図2に示したように融液中の不溶性粒子除去で、PEGの最大過冷却度は10°C程度に拡大することから、充填質量の操作よりも清浄度の操作の方が過冷却度の制御効果が現れやすいことがわかる。

図4によれば、スレイトールで実用上期待できる過冷却度は80°C程度に達し、容器サイズが小さいときには常温でも過冷却状態を保持できる可能性のあることがわかる。また、充填量がリットル単位の大きさになっても40~50°C程度の大きな過冷却度が得られ、過冷却現象を利用する相変化蓄熱材として適していることがわかる。エリスリトールで実用上期待できる過冷却度は90°C余りであり、容器サイズを小さくしても常温での過冷却保持は困難であるが、充填質量で凝固開始温度を制御しやすく、リットル単位の充填量でも50~60°C程度の大きな過冷却度が得られ、過冷却現象を利用する蓄熱材として適していることがわかる。

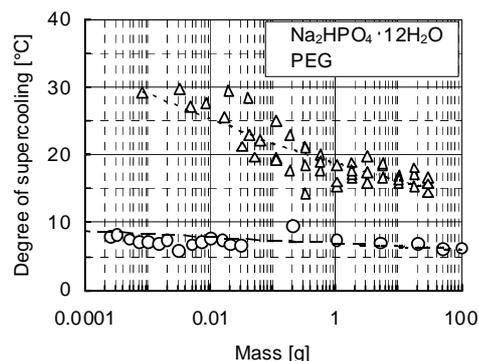


図3 ポリエチレングリコール、磷酸ソーダの容器充填質量と最大過冷却度との関係

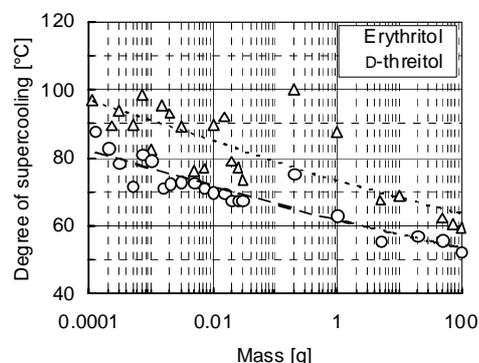


図4 D-スレイトール、エリスリトールの容器充填質量と最大過冷却度との関係

(3) 蓄熱材の容器への接触角の変化が最大過冷却度の変化に及ぼす影響は、実験結果から最大で0.08°C/°程度になると見積もられた。容器材質や表面修飾による接触角の操作範囲は最大で150°程度になるので、容器の濡れ性を操作することによる最大過冷却度の操作範囲は、理想的には12°Cに達するものと見込まれる。しかし、高温でも実用的な容器の接触角は、30~120°程度に限定されるので、接触角の操作による過冷却度の現実的な制御範囲は、7°C程度になると考えられる。また、容器の接触角を連続的に変化させることは現段階では困難なことから、容器の接触角による蓄熱材の過冷却度制御よりも、前述の融液の清浄度や容器充填質量による過冷却度制御の方が、汎用性が高いことがわかった。

(4) 高分子量のポリエチレングリコールや糖アルコールは給湯・暖房温度に適した安全な相変化蓄熱材として有望視されている。本

研究により、カプセル型蓄熱材の最大過冷却度が融液の清浄度や蓄熱材の容器充填質量、容器の材質あるいは表面性状を変えることによって、安定的に拡大制御できることを定量的に明らかにした。本成果を応用すれば、利用目的に応じた過冷却度を持つ蓄熱体を設計することが可能になる。その結果として、過冷却度が大きかったり不安定であったり、あるいは逆に小さかったりしたために、従来は蓄熱材候補に該当しがたかった物質の適用が可能になり、また過冷却度を能動的に利用する新しい形態の蓄熱利用システムの構築も可能になり、今後益々普及が切望される蓄熱技術の発展に寄与するものと期待される。また、蓄熱技術だけではなく、相変化過程をとまなう他の熱利用技術に対しても、新しい考え方を吹き込む契機になるものと期待される。

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)

① Satoshi HIRANO and Takeo S. Saitoh, Long-term Performance of Latent Heat Thermal Energy Storage using Supercooling, Proceedings of ISES Solar World Congress 2007, 査読有, Vol. V, 2007, pp. 2741-2745.

[学会発表] (計5件)

- ① 平野 聡、過冷却度の制御による相変化材の蓄熱機能改善、平成21年度日本機械学会関東支部茨城講演会、2009年8月25日、茨城県つくば市。
- ② 平野 聡、長期蓄熱のための相変化材の過冷却度拡大、日本ヒートアイランド学会第4回全国大会、2009年8月23日、横浜市。
- ③ 平野 聡、ポリエチレングリコールの過冷却制御、日本ヒートアイランド学会第3回全国大会、2008年8月24日、名古屋市。
- ④ Satoshi HIRANO and Takeo S. Saitoh, Long-term Performance of Latent Heat Thermal Energy Storage using Supercooling, ISES Solar World Congress 2007, 2007年9月19日, Beijing, China.
- ⑤ 平野 聡、齋藤武雄、過冷却蓄熱の長期特性、第17回環境工学総合シンポジウム2007、2007年7月20日、大阪市。

[その他]

ホームページ等

<http://www.aist.go.jp/RRPDB/system/Koukai.Top>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平野 聡 (HIRANO SATOSHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・研究グループ長

研究者番号：60357861