

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651070

研究課題名(和文)流動可能な潜熱蓄熱材の開発

研究課題名(英文)Development of the latent heat storage materials with the high fluidity

研究代表者

原野 安土(Harano, Azuchi)

群馬大学・理工学研究院・准教授

研究者番号：90238204

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：排熱や太陽熱は家の外部で発生するため、この熱を家の暖房や給湯に用いるためには、家の内部まで熱を導き、必要なときに取り出すできるように蓄熱しておく必要がある。本研究はそのための技術として潜熱蓄熱材に注目し、輸送が容易な流動性潜熱蓄熱材の開発のため、以下の3つの実験を行った。(1)高濃度スラリー潜熱蓄熱材の開発、(2)硝酸系無機塩の液固液相変化を用いた蓄熱材の開発、(3)吸収式ヒートポンプ用の蓄熱媒体としての高濃度食塩水の検討を行った。(2)と(3)については固化の問題で流動化は難しかったが、表面活性剤を添加した硫酸ナトリウム10水和物は、かなりの高濃度でも流動化が可能であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：In order to use the exhaust heat and the solar heat for the heating and the hot water supply inside house, it is necessary to develop the latent heat storage material which has the good flow characteristics into pipe from outside to inside. In this study we investigated the possibilities of latent heat storage materials through carrying out the three following experiments. (1) Development of highly-concentrated slurry of latent heat storage materials, (2) Examination of heat storage materials using the liquid-solid-liquid phase change of nitrate, (3) Examination of sodium chloride as an absorber of absorption heat pumps. In the experiments of (2) and (3), there was a problem about the sudden fluidity drops of accompanying crystallization of heat storage material. But the solution of sodium sulfate 10 hydrates which added the surfactant (1), had the high fluidity for even under the condition of highly-concentrated slurry.

研究分野：環境技術・環境材料

科研費の分科・細目：プロセス工学 反応工学・プロセスシステム

キーワード：latent heat storage fluidity hydrate heat pump magnesium nitrate sodium sulfate sodium chloride surfactant

1. 研究開始当初の背景

冬季における一般家庭やオフィスビルで消費されるエネルギーは暖房と給湯が主であり、必要なエネルギーは 25 ~ 60 程度の低品位熱エネルギーである。しかし、現在はガスや灯油、さらには電気といった高品位エネルギーで低品位の需要を賄っており、ここに大きな問題がある。現在捨てられている低品位の熱エネルギーを回収し、再利用すること、すなわち、「熱」を「熱」として利用することが、今後のエネルギー資源を浪費しない最も賢い方法だと言える。しかし、この低温域の熱エネルギーを有効利用するためには、その発生と消費との間の空間的および時間的隔たりをどのように埋めるかが大きな課題となっている。

物質の比熱を利用する顕熱蓄熱に対し、物質の相変化や転移の際の潜熱を使う技術を潜熱蓄熱と呼ぶ。潜熱は顕熱よりも蓄熱密度が高く、蓄熱温度域が狭域であるため、一般家庭の暖房や給湯などに使うには好都合と言える。しかし、潜熱蓄熱材は液体と固体の相変化を用いるために、熱の発生する場所から消費する場所へ輸送することは困難である。特に一般家庭などの排熱や太陽熱は家の外部で発生するため、この熱を家の内部まで導くには、パイプ内を輸送する必要があり、固体状態ではその妨げとなる。また、蓄熱材をマイクロカプセルに閉じ込めてスラリー状での輸送も可能であるが、保持できるエネルギー密度が著しく低下することや輸送トラブルが発生しやすいことなど実用化には課題も多い。したがって、熱の発生と消費を空間的、時間的につなぐための流動性高性能蓄熱材料の開発はまだまだやるべきことは多い。

2. 研究の目的

当研究室では電気力学天秤と呼ぶ液滴を空中に浮揚する装置を用いて、潮解性粒子の吸湿特性の評価を行っている。その中で、無機塩に関しては以下の様な吸湿特性があり、また、特異的な吸湿性を示す物質の存在も確認している。本研究では潜熱蓄熱材に流動性を付加させるために、その特性を活かした3つの潜熱蓄熱材の可能性について実験的検証を行った。

(1) 高濃度スラリー潜熱蓄熱材の開発

潜熱蓄熱材をスラリー状にして輸送する試みが行われているが、相変化を繰り返していると結晶が大きく成長してしまい、流動性を失うことが問題となっている。当研究室での電気力学天秤を用いた無機塩の固化現象の観察では、液滴表面が汚染されてくると、大きな結晶ではなく、微細な結晶の集まった多結晶を含んだ液滴が生成することがわかっている。そこで、本実験では、表面活性剤を添加することで、微細な結晶を作り、高濃度のスラリーを形成させ、それが流動可能かどうか実験的検討を行った。

(2) 硝酸塩の液固液相変化の利用

硝酸塩の液滴は湿度を下げていくと、相変化を起こし固体水和物となる。さらに湿度を下げると自分が保有している水和水により再度自己潮解して液滴になることがある。相転移での熱の放

出と吸収は固体が関与するが、熱の発生と消費との輸送間で流動可能な液体状態を保つことができるため、新規の蓄熱材として期待ができる。本研究では硝酸系無機塩の吸湿特性を調べ、蓄熱材として使用可能かどうか検討を行う。

(3) 食塩水の固化抑制添加剤の検討

吸収式ヒートポンプは吸水力の高い液体の水の出入りを利用して空調を行う装置あり、一般に臭化リチウム水溶液が多用されている。しかし、低湿度から吸水する潮解性無機塩は高湿度側ではあまり多くの水を含有しない。一方、高湿度で潮解する無機塩は、一旦潮解すると多量な水を含有することができるため、蓄熱密度を高くすることができる。しかし、問題は固化点の湿度が高いため、容易に固化し輸送が困難になってしまうという欠点がある。本研究では高湿度での潮解物質として食塩を取り上げ、そこに有機物を添加することで固化点をコントロールし、低湿度でも流動可能な蓄熱材を開発することを目的に実験を行った。

すべての実験は蓄熱材に流動性を付加するための基礎実験であり、今回の報告書は異なる3つの実験について、その研究成果を報告するものである。

1. 研究の方法

(1) 高濃度スラリー潜熱蓄熱材の開発

一般的に用いられる蓄熱材である Na_2SO_4 を用いて、固化した際のスラリーの流動状態を調べる実験を行った。Fig.1 の実験装置は Na_2SO_4 を溶解させた水溶液を冷却することで、固体の Na_2SO_4 と水が混ざり合ったスラリーを形成させる実験装置である。氷が入ったビーカーの中に水溶液をフラスコごと入れマグネチックスターラーで攪拌しながら冷却し、熱電対によって冷却実験中の水溶液温度の変化を測定した。 Na_2SO_4 水溶液は冷却すると 33°C 以下で $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を形成して、熱を放出する。実験では水溶液の Na_2SO_4 濃度と、水和物スラリー形成時の発熱量およびスラリーの流動性の関係性を調べ、界面活性剤の添加効果を検討した。

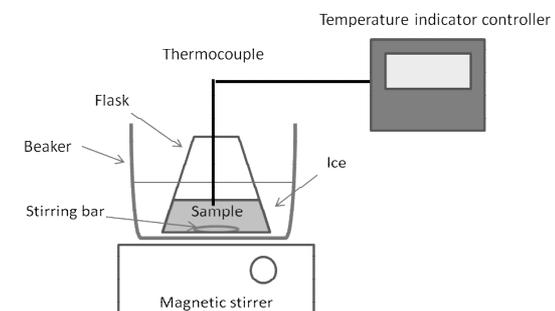


Fig.1 高濃度スラリー蓄熱材の実験装置

(2) 硝酸塩の液固液相変化の利用

第2の実験は、硝酸塩の吸湿特性を利用し、水和物水溶液が液体-固体-液体の相変化が起こるかどうか検討を行った。電気力学天秤を用いた吸湿性評価実験装置を Fig.2 に示す。電気力学天秤とは上下二つの電極に DC 電圧を印加することで粒子の鉛直方向の力の釣り合い

をとり、外周電極に高圧 AC 電圧を印加することによって中心に粒子を保持する装置である。これにより、湿度の変化による液滴の状態変化の詳細を調べることができる。さらに印加した DC 電圧値の変化から液滴の重量変化、ラマン分光により組成変化も同時に測定することができる。

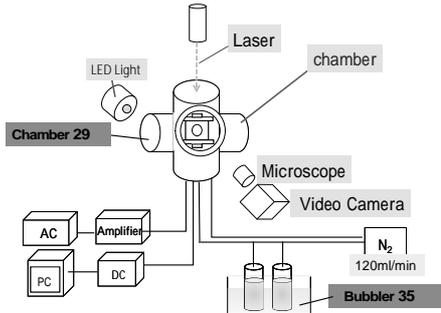


Fig.2 電気力学天秤を用いた実験装置

(3) 食塩水の固化抑制添加剤の検討

熱吸収式ヒートポンプでは吸収剤(潜熱蓄熱材)として臭化リチウムが広く用いられているが、空調装置としては規模が大きくなってしまったため、家庭用に使用することは難しい。また、配管の腐食や結晶化の問題があるため技術的にも課題が多い。臭化リチウムを用いると大きな装置になってしまうのは、蓄熱密度の低さと各種移動現象の律速によるところが大きい。本研究は蓄熱密度が大きい塩化ナトリウムの水溶液の吸湿性を調べ、有機物添加による固化点の変化を調べ、低湿度でも固化しない条件を探ることを目的として実験を行った。

実験装置は Fig. 2 と同様のものを使用した。無機物は NaCl、有機物はマロン酸、D - (-) フルクトース、クエン酸を使用した。混合溶液は NaCl と有機物をモル比 1:1 で混合し、水に溶解したものを使用した。これらの単一成分粒子および混合粒子を電気力学天秤内に浮揚させ、湿潤 N₂ と乾燥 N₂ を切り替えながら導入して粒子が吸湿および乾燥するときの重量変化を測定した。混合粒子の吸湿性は、NaCl と有機物の単一成分粒子の湿度に対する重量比から予測される Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR) モデルを用いて評価を行った。粒子形態については、Raman 顕微鏡装置を使用しガラス基板で粒子の詳細な観察を行った。さらに Raman 分光法により物質の同定も行った。

4. 研究成果

(1) 高濃度スラリー潜熱蓄熱材の開発

Fig. 3 に Na₂SO₄ 初期濃度の異なる各水溶液の冷却実験の温度変化をまとめた。水溶液の初期温度は 33、周囲の冷却温度は 0 である。Fig. 3 から、Na₂SO₄ 濃度が高い水溶液ほど温度を高く保つことができることがわかる。これは濃度が高いほど生成できる 10 水和物の量が多くなるため、より多くの発熱量が得られるためである。しかし溶液中の固体水和物の割合が大きくなるにつれて流動性は低下する。この実験では Na₂SO₄ が 25wt% 以上の濃度では、水溶液を 0

まで冷却すると流動性は失われてしまった。

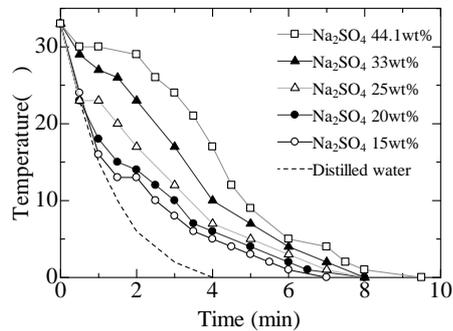


Fig. 3 Na₂SO₄ 水溶液の冷却時の温度変化

そこで、高濃度で流動性を得るために添加物の使用を検討した。添加物としては SiO₂ 微粒子とドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の2種類である。これらの添加物を Na₂SO₄ 33wt% 溶液に加えて水和物生成実験を行った。SiO₂ 微粒子の添加は、SiO₂ 微粒子を水和物生成核として用いることで、微小な結晶を析出させ、大きな結晶に成長しないようにするためである。実験結果は、SiO₂ 微粒子が生成核として働いたため水和物が生成し易くなり、過冷却現象を防ぐことができた。よって過冷却状態から大量の水和物が一気に生成するという現象がなくなったため、大きな塊の形成を抑えることはできた。しかし固化した後の液体はかなりドロツとした状態であり高い流動性は得られなかった。

一方、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)は界面活性剤であり、水和物粒子を液中に分散させる効果がある。そこで、蓄熱材が高濃度でも流動性を付加させるために界面活性剤の添加を考えた。ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を約 1wt% 添加し、Na₂SO₄ 濃度 25wt% 水溶液の冷却実験を行った。冷却実験後の水溶液は Photo. 1 のような流動性を示した。また、温度変化は Fig. 4 のように SDS 添加なしとほぼ一致しており、SDS を添加することでスラリー形成時の発熱量を低下させることなく流動性を向上させることが可能であることがわかった。



Photo. 1 SDS を添加した 25wt% 溶液の水和物

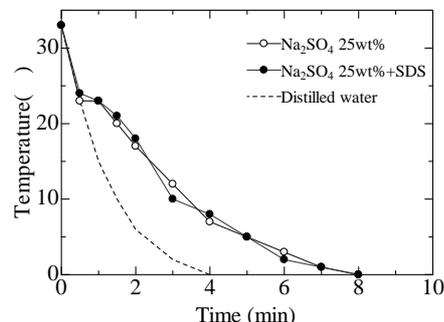


Fig. 4 SDS を添加した時の水溶液の温度変化

(2) 硝酸塩の液 固 液相変化の利用

Fig. 5 (a)に電気力学天秤による $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の重量変化の測定結果を示す。横軸が時間、縦軸が重量比である。また、この時の浮遊粒子の形態変化を Fig. 5 (b)に示す。電気力学天秤には固体の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を浮揚させ(M1)、そこに500ml/minで乾燥 N_2 を導入した。すると、粒子は440秒で粒子の周りがえぐれるように形状に変化し(M2)、液滴が示すようなレーザー散乱のパターンへ変化した(M3)。

その後、900秒間乾燥ガスを導入したのちガスを止めたところ、粒子の重量は徐々に上がっていき0.87倍まで上昇した。ここで、湿潤ガスを120ml/minで導入すると、30秒後にレーザー散乱が液滴のような上下2点の輝点ではなく、粒子全体からの散乱に変化した(M5)。その後湿潤ガスを導入し続けたところ粒子は湿潤ガスを導入して956秒後(Fig5.(a)のグラフの2756秒)で潮解した。3000秒後で乾燥ガス(500ml/min)に切り替えたところ、粒子は3145秒のところで固化した(M6)。乾燥ガスをそのまま流し続けたところ再び粒子は液滴状になり、重量比はM6の1.14倍から0.83倍に下がった。これらの結果から乾燥により、固体から液体への相変化が確認され、湿度を低下させることで、液体 固体 液体への相変化が可能であることがわかった。

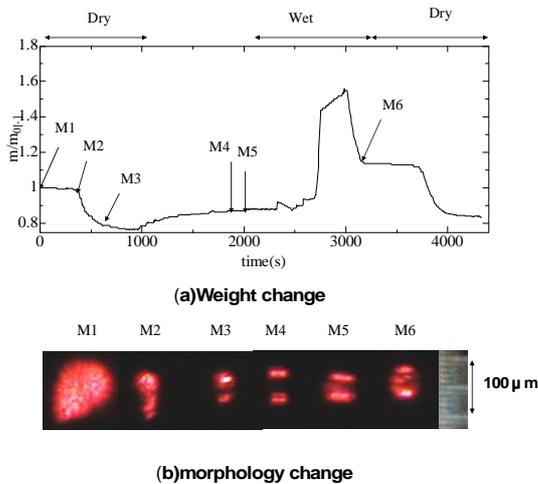


Fig. 5 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粒子の潮解固化過程

Fig. 6は Fig. 5 (b)の粒子形態に対応した O-H 起因($3000\text{cm}^{-1} \sim 3800\text{cm}^{-1}$ 範囲)のラマンスペクトルである。(a)は M1 の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の 6 水和物のスペクトルで 3250cm^{-1} 、 3450cm^{-1} 、 3550cm^{-1} に 6 水和物に相当するピークが観察できる。乾燥させて潮解した(b)の M3 ではスペクトルが激しく波打っており、M1 のような特定のピークは観測されなかった。湿度を上げて固化した(c) M5 のスペクトルは M1 とほぼ同じピークが観測されており、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の 6 水和物と同定することができる。ラマン分光からも、乾燥させると液滴となり、その後湿度を加えると、粒子は再び 6 水和物の固体に戻ることがわかった。その後湿度を増加させて潮解させた液滴粒子と乾燥させた液滴粒子(M3)のスペクトルを重ね合わせた結果を Fig. 6 (d)に

示す。乾燥させた液滴粒子(M3)のほうが潮解させた液滴粒子のスペクトルよりも右にシフト(ブルーシフト)している。このことから、乾燥後の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 液滴は O-H 基の振動エネルギーが大きくなっていると判断でき、水分子の結合が液滴よりも強固なものになっていると考えられる。

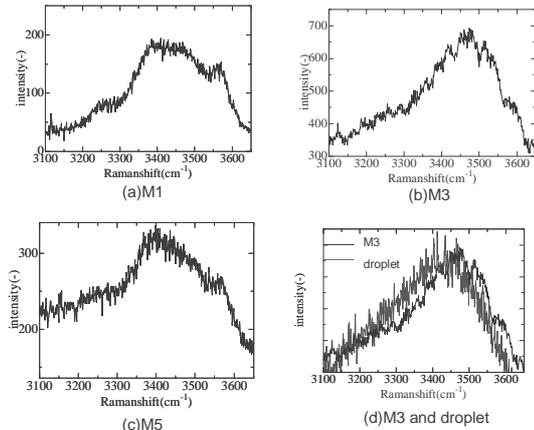


Fig. 6 Fig. 5 に対応した粒子や液滴からのラマンスペクトル

乾燥時の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の 6 水和物の様子をより詳しく検討するため、ガラス基板上に粒子を置き、光学顕微鏡で観察を行った。このときの様子を Photo.2 に示す。流量 300ml/min で乾燥 N_2 を導入したところ、すぐに粒子全体が縮小し、3分で液滴のように潮解し、ガラス基板上に少し広がり、その後4分頃から、固体の芯を残したまま基板上に広がっていった。湿度を下げると水和物が壊れる現象として風解がある。風解する代表である $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を用いて同様な実験を行ったが、この場合には液滴状態を介さずに無水物に変化したことから、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は風解ではなく、自分の水和水による自己潮解と考えて良い。相対湿度が 2.2% 以下になると $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ はアモルファス形態になるという報告もされているが、本研究ではアモルファス形態の固体でなく、明らかに流動性のある液体に近い構造であると考えている。

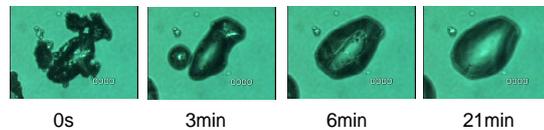


Photo.2 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粒子をガラス基板上で乾燥させた時の形態変化

次に乾燥後の液体状態の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ の流動性を確認する実験を行った。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ はよく乾燥した容器内であれば乾燥 N_2 を流すことにより固体が液体に変化する。そこで、アクリルパイプを短く切り、そこに試料をつめて乾燥させることで流動性の確認を行った。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を入れ、経路にシリカゲルの入った管をはさんで乾燥ガスを流した。7 時間ほど流すと透明な液状になった。しかし、このときアクリル管を傾けてもまったく流動が確認できなかった。実際に触っ

て流動性がないかどうか確かめようとゴム栓をはずして触ってみたところ、感触はべたべたとしており、表面が膜に覆われた状態であることが確認できた。このように、液体ではあるが粘性が高く、配管などの中を流動させるにはさらなる改良が必要と考えられる。

(3) 食塩水の固化抑制添加剤の検討

潮解が容易な物質は高湿度側での水の含有率が低い。吸収式ヒートポンプで用いられる臭化リチウムは相対湿度99%で、水 39kg/kg_{LiBr} に対し、塩化ナトリウムでは水 57kg/kg_{NaCl} を吸収することができる。したがって、NaCl が低湿度側で固化しなければ、LiBr よりも優れた潜熱吸収剤として期待できる。そこで、NaCl に有機物を添加し、どの程度固化が抑制できるか検討を行った。

今回選択した有機物単体の電気力学天秤での吸湿性評価実験の結果を Fig.2 に示す。有機物の大きな特徴は一度潮解すると、その後は固化をしなくなり液体の状態を維持できる点である。NaCl は吸湿過程(Deliquescence mode)では RH76% で潮解し、乾燥過程(Efflorescence mode)では RH47% で急激に重量が減少して固化する。したがって固化しない有機物と NaCl を混合することで固化点を大幅に低湿度側に持ってくるのが期待できる。

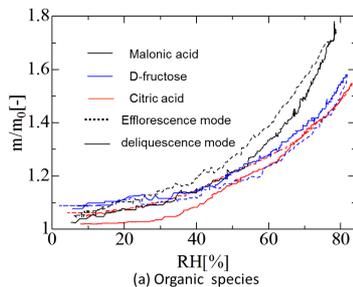


Fig.7 有機物単体での吸湿特性

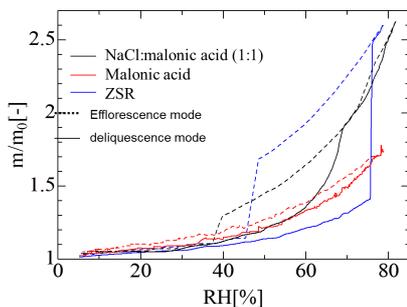


Fig.8 NaCl とマロン酸の混合粒子の吸湿性

NaCl とマロン酸の混合溶液の実験結果を Fig.8 に示す。吸湿過程において RH38% 以下では ZSR モデルと一致していること、RH38% 以上では ZSR モデルよりも高い重量比であることから RH38% から粒子内部の NaCl が吸湿を開始することが予測され、NaCl が単体で存在するよりも低い湿度で吸湿を始めることが分かった。これは混合溶液中のマロン酸が水を吸収し、その水を NaCl に供給することで NaCl が溶解するため

であると考えられる。乾燥過程では、RH38% で急激な重量減少が起きており、液滴内部の NaCl が固化したと考えられる。

次に NaCl と D - (-) フルクトースを混合したときの結果を Fig.9 に示す。この粒子は ZSR モデルと比較して RH60% 以上で重量比に差が表れており、NaCl の吸湿が開始したと考えられる。またこの粒子は、電気力学的天秤の観察では固化挙動とみられる重量減少があるにも関わらず、Photo.3 の 0s のようにガラス基板上での観察では粒子を 2 時間乾燥させても液体状であった。しかしながら、乾燥した粒子を吸湿させると Photo.3 の 18s 後の様に NaCl と思われる結晶が析出した。これは、乾燥過程においてフルクトースの粘性が高くなり、粒子中の NaCl 溶液が過飽和状態でも結晶になれずに溶液内に原子状に存在するためであると推測される。その後、湿度を導入するとフルクトースが吸湿して粘性が低くなり、NaCl が移動することで結晶化したと考えられる。

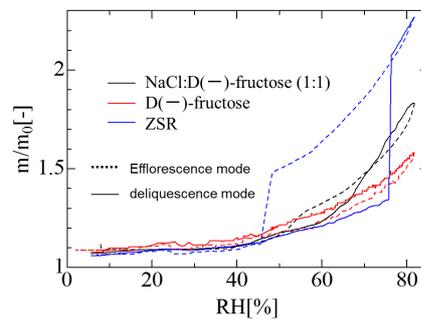


Fig.9 NaCl とフルクトースの混合粒子の吸湿性

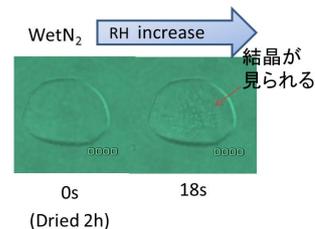


Photo.3 NaCl とフルクトースの混合粒子の変化

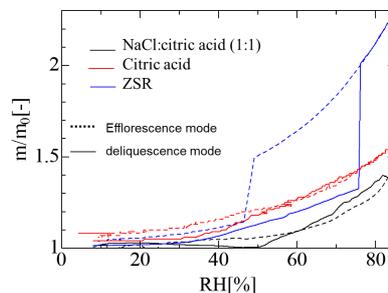


Fig.10 NaCl とクエン酸の混合粒子の吸湿性

NaCl とクエン酸を混合したときの湿度に対する重量比変化のグラフを Fig.10 に示す。NaCl とクエン酸の混合溶液は ZSR モデルと全く一致しておらず、NaCl とクエン酸を混合することにより、NaCl の吸湿性だけでなくクエン酸の持つ吸湿性も低下してしまった。この混合粒子は乾燥過程において、急激な重量減少が見られないため

NaCl は粒子内で結晶化しないことが予想される。ガラス基板上での観察でも、粒子に NaCl と思われる結晶は見られなかったが、粒径の大きい粒子ではクエン酸の 1 水和物と思われる結晶が生成していることが観察され、NaCl とクエン酸を混合することでクエン酸が水和物を形成しやすくなると考えられる。この水和物が NaCl の吸湿挙動に大きな影響を与えていると考えられる。

NaCl 水溶液に有機物を添加すると、固化点は低下するものの、多量の有機物を入れないとその効果は期待できない。多量に添加すると有機物は吸水性が低いいため、トータルでは吸水性の低い吸収剤となってしまう。今後は少量の添加で固化点が下がる物質を探すことが重要な課題であると考ええる。

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 5 件)

原野 安土, 電気力学天秤を用いて一粒を測る (第 3 報) - 移動現象と不均一反応 - , エアロゾル研究, 査読有, Vol.29, No. 2, in Press

原野 安土, 電気力学天秤を用いて一粒を測る (第 2 報) - 化学熱力学的特性と相変化 - , エアロゾル研究, 査読有, Vol.29, No.1, 2014, 39-48

原野 安土, 電気力学天秤による単一エアロゾルの測定, 化学工学, 査読無, Vol.77, No.8, 2013, 576-578

Miho Okuma, Takahiro Itou, Azuchi Harano, Takayuki Takarada and Davis E James, Trajectory calculation of a trapped particle in electro-dynamic balance for study of chemical reaction of aerosol particles, J. of Physics: Conference Series, 査読有, Vol.418, 2013, 1-12 DOI: 10.1088/1742-6596/418 /1/012062

原野 安土, 電気力学天秤を用いて一粒を測る, エアロゾル研究, 査読有, Vol.27, No.4, 2012, 357-364

(学会発表) (計 16 件) 代表例を以下に示す。

Yasushi Ishizaka and Azuchi Harano, Measurement of aerosol hydration states using the EDB coupled to a Raman spectrometer, International Conference on Optical Particle Characterization 2014, 査読有, 2014 年 3 月 13 日, Odaiba, Japan

星 智大, 原野 安土, 流動性水和物蓄熱材の開発, 第 45 回化学工学会秋季大会, 2013 年 9 月 17 日, 岡山

Azuchi Harano, Hygroscopic and Reactive Properties of Aerosol Particles, The 21st Nisshin Engineering Particle Technology International Seminar, Invited lecture, 2012 年 12 月 3 日, Kanazawa, Japan

Miho Okuma, Takahiro Itou, Azuchi Harano,

Takayuki Takarada and Davis E James, Trajectory calculation of a trapped particle in electro-dynamic balance for study of chemical reaction of aerosol particles, 7th Int. Conf. Applied Electrostatics, 2012 年 9 月 18 日, Dalian, China

石坂 靖志, 原野 安土, 無機エアロゾル水和物の同定と吸湿性評価, 第 44 回化学工学会秋季大会, 2012 年 9 月 20 日, 仙台
竹井 学, 原野 安土, 混合液滴内の反応と固化, 第 29 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 2012 年 8 月 30 日, 北九州

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原野 安土 (HARANO, Azuchi)
群馬大学・理工学研究院・准教授
研究者番号: 90238204