

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630491

研究課題名(和文) 第三世代「ガラス化利用型」潜熱蓄熱技術の創成

研究課題名(英文) development of third-generation latent heat storage technology utilizing the glass transition

研究代表者

能村 貴宏 (Nomura, Takahiro)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50714523

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：相変化物質(PCM: Phase Change Material)の固液相変化潜熱を利用する潜熱蓄熱技術は高密度蓄熱、一定温度熱供給が可能である。そのため、排熱回収や太陽熱利用に最適な蓄熱技術である。しかし、既往の潜熱蓄熱法は長期間の熱貯蔵が不可能かつ液体状態のPCMで熱貯蔵するため、カプセル化技術が必須である。そこで、本研究では、ガラス化現象を潜熱蓄熱に応用し、カプセルレス熱輸送を実現する第三世代「ガラス化利用型」潜熱蓄熱技術の創成を目的とした。その結果、本コンセプトを実現し得る、糖アルコール系ガラス化PCMを新たに見出した。また、本コンセプトを実現しうる熱輸送プロセスを提案できた。

研究成果の概要(英文)：Latent heat storage technology, which utilizes latent heat during solid-liquid phase transition of a phase change material (PCM), can realize a high heat storage capacity and supply heat at a constant temperature. Therefore, this method is suitable for waste heat recovery and solar energy utilization. However a conventional latent heat storage technology cannot realize a long-term heat storage. In addition, an encapsulation technology is needed to avoid a leakage of liquid PCM during heat storage. Therefore, this study proposed third-generation latent heat storage technology utilizing the glass transition to achieve for super long term heat storage and capsule free heat transportation. As results, we investigated a noble glass-transition sugar-alcohol PCM which can be applied the proposed concept. In addition, we designed new heat transportation processes which can achieve the proposed concept.

研究分野：エネルギー化学工学

キーワード：潜熱蓄熱 蓄熱 熱輸送 ガラス化 熱分析

### 1. 研究開始当初の背景

エネルギー有効利用のためには、エネルギーの需要と供給のギャップを埋める蓄熱システムの導入が不可欠である。潜熱蓄熱技術は相変化物質 (PCM: Phase Change Material) の相変態潜熱を利用して蓄放熱する技術である。この潜熱蓄熱に使われる蓄熱材のことを一般的に相変化物質 (Phase Change Material: PCM) と呼ぶ。潜熱蓄熱技術は、PCM の潜熱を利用するため、水、熔融塩等の液体や、レンガやセラミックス等の固体の顕熱を利用する顕熱蓄熱と比べて、はるかに高密度蓄熱が可能である。また、固液相変態潜熱として貯えられた熱は、PCM の相変態温度一定の恒温熱源として利用できる。そのため、受熱プロセスへの一定温度熱供給が可能となる。加えて、基本的には安定、安全、安価な物質の相変態を繰り返すだけなので、化学反応を利用する化学蓄熱に比べ、耐久性に優れている[1]。

今までに報告されている固液相変態を利用する潜熱蓄熱法は、蓄熱時の物質の状態によって二種類に分類できる。融点以上の熔融状態で熱貯蔵する方式と、過冷却状態で熱貯蔵する方式である。前者は最も一般的な潜熱蓄熱の方式であり、先述した PCM の 3 つの利点を最大限に活用できる。そのため、太陽熱利用[2]や排熱回収[3]をはじめ、様々な応用用途が提案されている。一方、PCM 融点以上の熔融状態で熱貯蔵するため、熱損失の懸念から短期的熱貯蔵 (日単位程度) 以外には適用できない。また、熔融した PCM 流出防止のためのカプセル化が必要である。この過冷却利用型潜熱蓄熱技術は、一旦熔融させて蓄熱した後に冷却し、融点以下の過冷却状態で熱貯蔵する。放熱する際は、機械的な衝撃等で PCM の凝固核を生成させることで結晶化させる。この過冷却利用型は、融点以下の比較的環境温度に近い状態できるため、長期間の熱貯蔵が可能かつ、熱供給のタイミングを自由に調節である。しかし、過冷却の解除、放熱には機械的衝撃等を加える必要があるため、ハンドリングは極めて困難である。

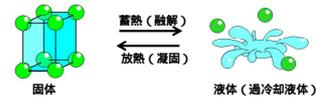
「ガラス」は固液相変化潜熱を保持する第三の状態である。物質を液体状態からある冷却速度以上で急冷すると、過冷却液体を経てガラスに転移する。ガラス状態は非晶質で、外部刺激等で解除されず、物質によっては長期間 (月単位) ガラス状態を維持可能である。一方、ガラス転移点以上に昇温すると、ガラス状態は容易に解除され、結晶化潜熱を放熱できる可能性がある。即ち、非晶質固体であるガラス状態で長期間蓄熱が可能となり、上記の二つの従来潜熱蓄熱法の欠点を解決できる可能性があると考えた。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、ガラス化現象を潜熱蓄熱に応用し、長期間熱貯蔵かつカプセルレス熱輸送を実現する第三世代「ガラス化利用型」

#### ■ 従来技術 (第一世代、第二世代)

液体又は過冷却液体で蓄熱状態を維持



#### ■ 提案技術 (第三世代)

ガラス (非晶質固体) で蓄熱状態を維持

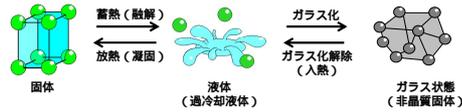


図1 第三世代ガラス化利用型潜熱蓄熱技術のコンセプト

潜熱蓄熱技術 (図1参照) の創成を目指した。特に、未利用熱の 50% 以上を占める 150°C 以下の熱源の回収を目的とし、ガラス化 PCM の開発、プロセス設計を実施した。ここでは特に、PCM 開発に関して報告する。

### 3. 研究の方法

#### ガラス化 PCM 候補の探索

本研究では 80°C-200°C の範囲に融点をもつ糖アルコールをターゲットとして、ガラス化 PCM 候補を熱分析によって探索した。具体的には、スレイトール、キシリトール、ソルビトール、エリスリトール、マルチトール、マンニトール、ズルシトール、イノシトールを第一次試料として使用した。

これら糖アルコール試料の熱物性値を示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimetry: DSC) にて測定した。さらに、二元系、三元系糖アルコール試料を作成し、同様に熱分析にて熱物性値を測定した。以上の分析により、ガラス化 PCM として機能し得る材料を特定した。

#### ガラス化 PCM の蓄放熱性能及びガラス化挙動の調査

にて特定したガラス化 PCM 候補材料の融点、凝固点、ガラス転移点、及び融解・凝固潜熱を、DSC にて測定した。また、試料の比熱は温度変調 DSC にて測定した。

### 4. 研究成果

#### ガラス化 PCM 候補の探索

表1は各糖アルコール単体の熱分析の結果を示す。全ての糖アルコールで融解温度と凝固温度に差が観察された。これは、使用した糖アルコールが極めて過冷却しやすい性質を持つことに起因する。特に、キシリトール、ソルビトール、マルチトールでは融解ピークは観察されたが、結晶化ピークは観察されなかった。これらの糖アルコールは加熱によって融解するが、冷却で結晶化しないため潜熱を放出せずに熱分解してしまった。よって、PCM としては不適であることがわかった。図2は本研究で調整した二元系及び三元系糖アルコールの共晶点 (融点) と潜熱量の関係を

表 1 糖アルコール単体の熱物性値

物質	分子量 [g mol <sup>-1</sup> ]	融点 [°C]	潜熱 [J g <sup>-1</sup> ]
Threitol	122	90	246
Erythritol	122.12	120	328
Mannitol	182.17	167	280
Dulcitol	182.17	188	341
Xylitol	152.15	96	229
Sorbitol	182.17	103	172
Maltitol	344.31	152	160
Inositol	180.16	224	266

5

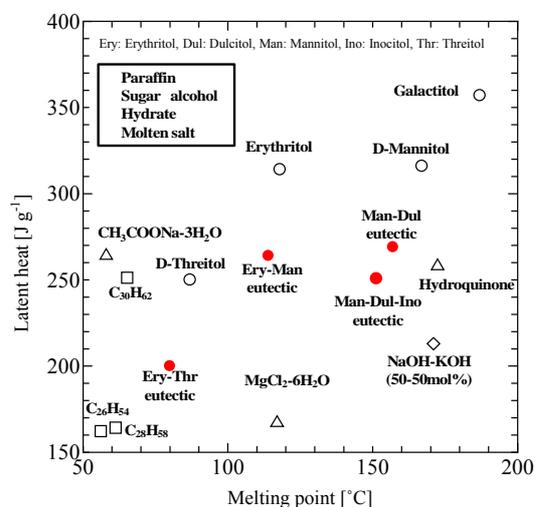


図 2 二元系、三元系糖アルコールの融点と潜熱量の関係

示す。比較のため、既往の PCM の融点と潜熱量も併載した。多元系にすることで、潜熱量はやや減少した。一方、既往の PCM では得られなかった温度領域で作動する PCM が見い出された。特に、マンニトール、ズルシトール、イノシトールの三元系は共晶温度が 150°C であった。この作動温度は低温排熱回収に最適である。また、多重効用型の吸収式冷凍機の駆動熱源としても最適な温度である。そこで、本研究ではこのマンニトール、ズルシトール、イノシトールの三元共晶系が最適な PCM であると判断し、そのガラス化挙動を調査した。

ガラス化 PCM の蓄放熱性能及びガラス化挙動の調査

マンニトール、ズルシトール、イノシトール三元系の共晶組成の熱分析の結果、昇温過程では 150°C に融解ピークが観察された。一方、冷却過程では結晶化は観察されず、約 16.1°C にガラス転移が観察された。更に、冷却後の昇温測定では約 15.2°C にてガラス転移点が観察され、その後 72.8 °C にて冷結晶化による発熱ピークが観察された。この現象は、本研究で調整した三元系糖アルコール PCM 試料が蓄熱状態を維持したまま、融点以下の温度でガラス化し、再加熱することにより結晶潜熱を放熱することを示している。即ち、ガラス転移点以下の非晶質状態にて蓄熱状態を維持し、昇温するのみで結晶化潜熱を放熱可能であることがわかった。また、この新規 PCM に対して、繰り返し昇温、冷却試験を実施した。その結果、昇温、冷却速度一定条件では、融点、ガラス転移点、冷結晶化温度は繰り返し回数によらず一定であり、繰り返し再現性、耐久性が示された。

以上より、本研究では第三世代「ガラス化利用型」潜熱蓄熱技術を達成可能な新規 PCM を見出すことができた。

#### 参考文献

- [1] 能村貴宏, 秋山友宏, 化学工業, 5 (2013) 38-47.
- [2] A. Gil et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews., 14 (2010) 31-55.
- [3] T. Nomura et al., Resources, Conservation and Recycling, 54 (2010) 1000-1006.

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Takahiro Nomura, Chunyu Zhu, Nan Sheng, Genki Saito, Tomohiro Akiyama, “Microencapsulation of metal-based phase change material for high-temperature thermal energy storage” *Scientific Reports*, Vol. 5 (2015) Article number 9117. doi: 10.1038/srep09117 査読有り

Takahiro Nomura, Chunyu Zhu, Akihito Sagara, Noriyuki Okinaka, Tomohiro Akiyama “Estimation of thermal endurance of multicomponent sugar alcohols as phase change materials” *Applied Thermal Engineering*, Vol. 75 (2015) 481-486. doi:10.1016/j.applthermaleng.2014.09.032 査読有り

Takahiro Nomura, Rochim Bakti Cahyono, Tomohiro Akiyama “Ironmaking system including coproduction of carbon-loaded iron oxide and reformed coke oven gas by chemical vapor infiltration process” *Journal of*

sustainable metallurgy, Vol. 1 (2015) 115-125.  
doi:10.1007/s40831-015-0012-x 査読有り

〔学会発表〕(計3件)

半崎大揮、能村貴宏、朱春宇、秋山友宏  
「低温未利用熱回収のための共晶系糖アルコール潜熱蓄熱材の開発」 日本エネルギー学会第24回大会 2015年8月3日、4日  
札幌市

能村貴宏、田淵一希、朱春宇、沖中憲之、秋山友宏  
「糖アルコール系相変化物質のガラス転移現象を応用した潜熱蓄熱法」第52回日本伝熱シンポジウム 2015年6月3-5日  
福岡市

能村貴宏、相良昭人、朱春宇、沖中憲之、秋山友宏  
「Al基合金系相変化物質の蓄熱性能」第51回日本伝熱シンポジウム 2014年5月21-23日  
浜松市

〔図書〕(計1件)

能村貴宏(分担執筆)、秋山友宏(分担執筆)、堤敦司(監修)  
「熱エネルギー高度有効活用と省エネルギー技術」フロンティア出版  
(2015年)125-136.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

研究室ホームページ:

<http://anergy.caret.hokudai.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

能村 貴宏 (NOMURA, Takahiro)  
北海道大学・大学院工学研究院附属  
エネルギー・マテリアル融合領域研究  
センター・准教授  
研究者番号: 50714523

(2) 研究分担者

秋山 友宏 (AKIYAMA, Tomohiro)  
北海道大学・大学院工学研究院附属  
エネルギー・マテリアル融合領域研究  
センター・教授  
研究者番号: 50175808