

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03187

研究課題名(和文) 結晶化抑制分子の選択的吸着による臭化リチウム水和物結晶の粗大化及び成長抑制

研究課題名(英文) Inhibition of Ostwald ripening and crystal growth of lithium bromide hydrates by selective adsorption of inhibitor molecules

研究代表者

稲田 孝明 (Inada, Takaaki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究グループ長

研究者番号：60356491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：臭化リチウム(LiBr)水溶液を吸収液とした吸収冷凍機は、未利用排熱の有効利用が可能な機器として期待されている。しかし現状では、LiBr水溶液中に析出するLiBr水和物結晶により運転条件が制限されるため、十分な性能を発揮できていない。本研究では、合成高分子のポリビニルアルコールがLiBr水和物の結晶面に作用して、非平衡状態のまま水溶液中で結晶の粗大化や成長を抑制することを、実験的に確認することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ポリビニルアルコールが臭化リチウム(LiBr)水和物の結晶面に作用して、非平衡状態のまま結晶の粗大化や成長を抑制することを明らかにした。非平衡状態での結晶成長抑制は、バイオミネラルなどの無機結晶の成長制御や、細胞凍結保存における氷の結晶成長の制御においても重要な課題であり、本研究の成果の学術的な波及効果は大きい。また、今後は吸収冷凍機への応用技術開発に発展する可能性があり、社会的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：Absorption refrigerators using lithium bromide (LiBr) solution as an absorbent can be operated by utilizing waste heat. However, the operation of absorption refrigerators using LiBr solution is often hampered by crystallization of LiBr hydrates. In this study, we found that poly(vinyl alcohol) molecules can inhibit Ostwald ripening and crystal growth of LiBr hydrates in LiBr solution in a nonequilibrium fashion, by interacting with the crystal surfaces.

研究分野：熱工学、機械工学

キーワード：熱工学 結晶成長 吸収冷凍機 臭化リチウム 合成高分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

冷媒に水、吸収液に LiBr 水溶液を用いた比較的大型の吸収冷凍機は広く普及している。一方、熱で駆動する特性を活かし、未利用排熱を利用する小型(数 kW 以下)の吸収冷凍機の開発も期待されている。小型化には冷却塔を使わない空冷システムが望ましいが、空冷だと吸収器の冷却水温度が上昇する。そのため、通常より高濃度の LiBr 水溶液を用いる必要が生じるが、LiBr 水溶液は濃度上昇に伴って結晶化しやすくなるため、結晶化温度を下げるのが課題となる(図 1)。そこで冷凍機の小型化や性能向上を目指し、LiBr 水溶液に水溶性添加物を加えて結晶化温度を下げる研究が多く報告されている⁽¹⁾。しかし実用的な水準まで結晶化温度を下げるには、比較的高濃度の添加物が必要となる。添加物濃度が高いと、吸収液の粘性が増し、熱物質伝達特性に悪影響を及ぼす。そのため、LiBr 水溶液の結晶化に対して、新たな対策が求められている。

本研究では、高濃度の添加物によって熱力学的に結晶化温度を下げる(図 2 の相図を低温側へシフトさせる)従来の方法とは異なり、低濃度の水溶性分子(結晶化抑制分子)の添加による非平衡状態での結晶化抑制を目指す。

具体的には、LiBr 水和物結晶に吸着する結晶化抑制分子を利用して、微細な LiBr 水和物結晶が生成しても(図 2 a → b) その成長(b → c)や粗大化(Ostwald 成長)(c → c')を抑制する。非平衡状態のまま LiBr 水和物結晶を安定化できれば、吸収液中に LiBr 水和物結晶が存在する状況下でも、吸収器や吸収液流路を閉塞させずに冷凍機の運転が可能となり、結晶化に伴う課題を解決できる可能性がある。

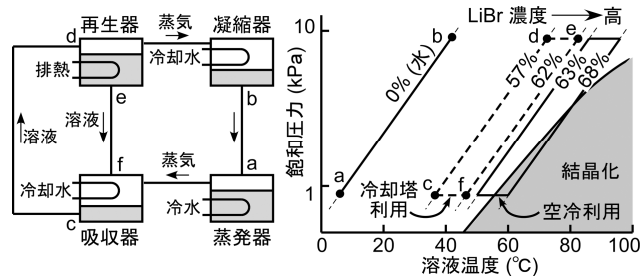


図 1 吸収冷凍機の構成とサイクル模式図

寒冷地の生物が有する不凍タンパク質 (AFP: antifreeze protein) は、氷の特異な結晶面に選択的に吸着し、Gibbs-Thomson 効果によって平衡融点より低い温度で氷の成長を抑制することで知られる⁽²⁾。研究代表者はこれまでに、いくつかの合成高分子が AFP と同じ効果を持つことを実証してきた^(3,4)。これらの成果に基づき、LiBr 水和物結晶に対しても、非平衡状態で粗大化や成長を抑制する結晶化抑制分子が存在すると推測し、本研究の提案に至った。

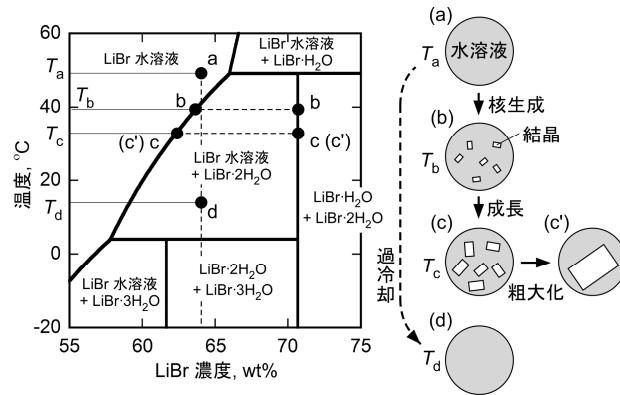


図 2 LiBr 水和物結晶化抑制の概念

2. 研究の目的

本研究の最終目標は、LiBr 水溶液の非平衡状態での結晶化抑制技術を吸収冷凍機に適用し、冷凍機の小型化や性能向上を実現することであるが、本研究期間内においては、LiBr 水和物の結晶面に選択的に吸着する結晶化抑制分子を見出し、実際に LiBr 水溶液中で LiBr 水和物結晶の粗大化や成長を抑制することを目標とする。

まずは、一定温度に維持した LiBr 水溶液中で LiBr 水和物結晶群のサイズ分布の変化を測定し、水和物結晶の粗大化(図 2 c → c')抑制に効果のある結晶化抑制分子を探索するとともに、その効果を定量的に評価する。なお結晶化抑制分子の濃度は 1 wt% (約 10 mg/mL) 程度を上限とする。さらに、結晶化抑制分子が LiBr 水和物結晶の成長(図 2 b → c)を抑制する効果を結晶面ごとに評価し、成長抑制の機序を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) LiBr 水和物の粗大化抑制の評価方法

LiBr 水和物の粗大化を抑制する物質の候補として、AFP の一種である不凍糖タンパク質 (AFGP)、合成高分子のポリビニルアルコール (PVA)、ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリエチレングリコール (PEG)、及び界面活性剤の一種である臭化セチルトリメチルアンモニウム (C16TAB) の合計 5 種を用いた。このうち AFGP、PVA は氷の結晶成長及び核生成に対して抑制効果が確認されており^(3,5)、PVP、PEG、C16TAB は氷の核生成に対して抑制効果が確認されている⁽⁶⁾。

濃度 62.8 wt% (結晶化温度 35.0 °C) に調整した 30 g (約 17 mL) の LiBr 水溶液に、これら 5 種の物質を 1 mg/mL の濃度で溶解した試料を作成した。室温では LiBr 水和物結晶が析出するため、まず 45 °C で 1 h 保持し、LiBr 水和物を完全に溶解させた(図 3a)。その後 20 °C に冷却し

て過冷却状態とし（図 3b）試料に振動を与えて過冷却解除し、さらに LiBr 水和物が生成した状態で 20 °C の条件で 1 h 保持した（図 3c）。これに超音波振動を 2 min 付与することを 3、4 回繰り返し、LiBr 水和物結晶を微細化しながら試料を 25 °C に昇温した（図 3d）。こうして得られた LiBr 水和物スラリーを 25.0 °C の等温条件でインキュベータ内に 49 日間保存した。その間、7 日間隔で各試料から少量の試料をサンプリングし、25.0 °C の環境で光学顕微鏡観察を行った。観察画像から個々の LiBr 水和物粒子の投影面積を測定し、その結果から個々の粒子の円相当直径を求めた。

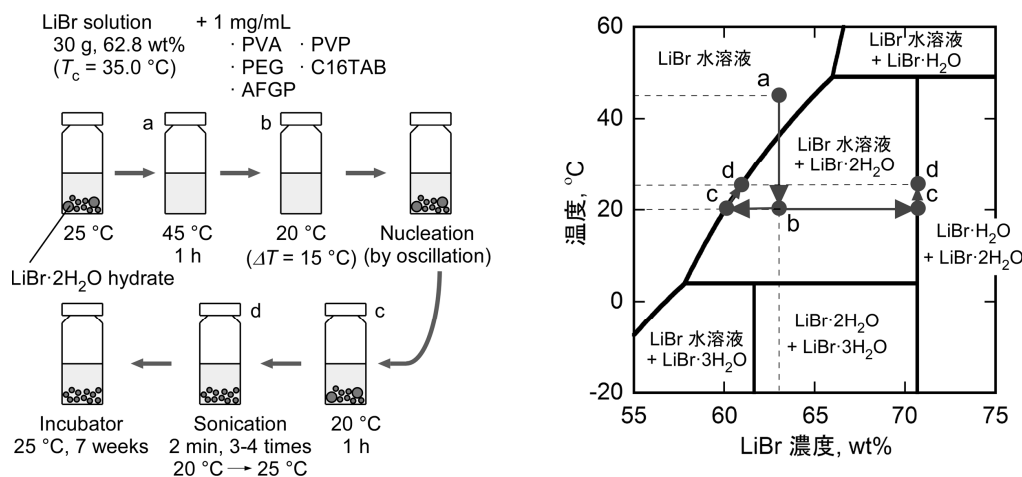


図 3 粗大化抑制評価用 LiBr 水和物スラリーの調整

(2) LiBr 水和物の結晶成長抑制の評価方法

LiBr 水和物の粗大化抑制に効果のあった PVA を使って、LiBr 水和物の結晶成長抑制を評価した。粗大化抑制の評価方法と同様に、濃度 62.8 wt%（結晶化温度 35.0 °C）に調整した 30 g（約 17 mL）の LiBr 水溶液に、PVA を 1 mg/mL の濃度で溶解した試料を作成した。

この試料を 35 °C 以上で完全に溶解した状態で、約 3 μL を二枚のカバーガラスに挟み込んでグリースでシールした。これを図 4 に示す銅製セル内に設置し、光学顕微鏡を用いて、水溶液内での LiBr 水和物の結晶成長の様相を観察した。観察の際には、まず試料を十分に冷却して結晶化させ、続いて試料を昇温して結晶を徐々に溶解し、最終的に 20 μm 以下となった単結晶 1 個を試料中に残した。その後、試料の温度を 0.1 °C 刻みで下げていき、顕微鏡観察の結果から結晶成長速度を測定した。なお、水溶液濃度が初期濃度から逸脱しないように、結晶成長速度の測定は 200 μm 以下の結晶に限定して行った。

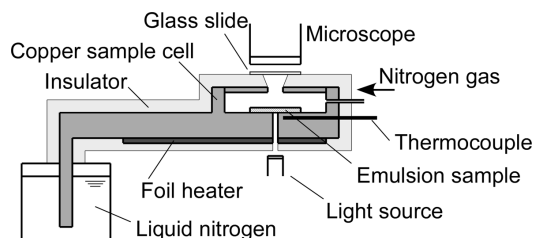


図 4 LiBr 水和物の結晶成長観察装置

4. 研究成果

(1) LiBr 水和物の粗大化抑制効果

今回使用した LiBr 水溶液の初期濃度は 62.8 wt% であり、25.0 °C の等温条件での粗大化を測定しているため、図 3 の相図からわかる通り、LiBr 水溶液と平衡状態にある結晶は LiBr 二水和物である。粗大化の評価開始直後と 49 日後の結晶の様相を図 5 にまとめた。添加物として AFGP

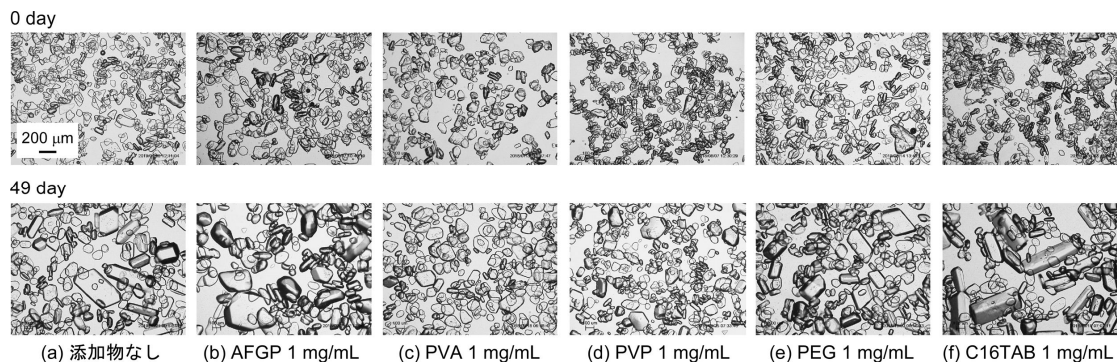


図 5 LiBr 水和物の粗大化の様相

(図 5b)、PEG (図 5e)、C16TAB (図 5f) を用いたときには、結晶は顕著に粗大化しており、添加物なしの場合 (図 5a) と同様の観察結果が得られた。一方、PVA (図 5c)、PVP (図 5d) を用いた場合には、結晶の粗大化が抑制されている。また、事前に超音波を付与して結晶を微細化したため、評価開始直後の結晶には目立ったファセットが見られない。しかし 49 日後には、添加物の種類にかかわらず、結晶にはファセットが目立つようになった。この結果は、LiBr 二水和物結晶に現れる結晶面が分子的に平坦であり、その結晶成長は分子の表面集積が律速過程になっていることを示唆している。

LiBr 水和物の 49 日間の粒径分布変化を図 6 に示す。LiBr 水和物スラリー生成直後は、すべての試料で LiBr 水和物粒子の粒径の中央値 d_{med} は 70 ~ 80 μm の範囲内であった。添加物なし (図 6a) の LiBr 水溶液では、49 日後には水和物粒子の粒径の中央値が初期値の約 1.6 倍に大きくなっている。AFGP (図 6b)、PEG (図 6e)、C16TAB (図 6f) を加えた LiBr 水溶液でも、同様に水和物粒子の粒径は顕著に増大している (初期値の 1.4 ~ 1.7 倍)。これに対して、PVA (図 6c)、PVP (図 6d) を加えた LiBr 水溶液では結晶の粗大化が抑制され、粒径の増加は初期値の 1.1 ~ 1.3 倍にとどまっている。なお PVA、PVP は、濃度 0.1 mg/mL においても十分な粗大化抑制効果が確認されている。以上の結果から、PVA、PVP は LiBr 二水和物の粗大化抑制に効果があることがわかった。

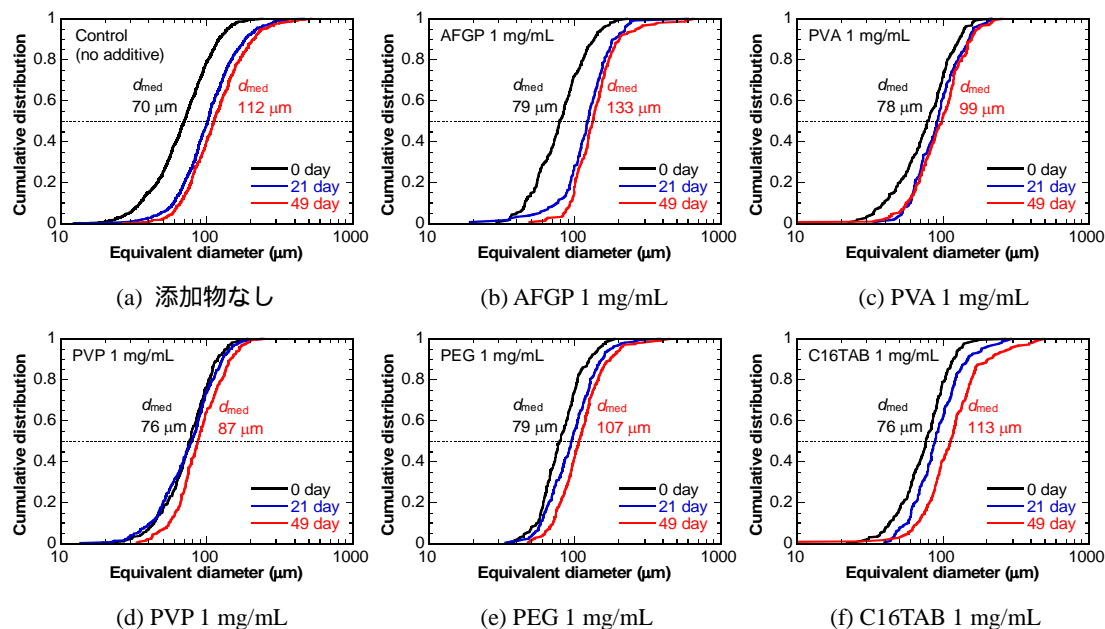


図 6 LiBr 水和物の粒径分布変化

(2) LiBr 水和物の結晶成長抑制効果

LiBr 水溶液の初期濃度は 62.8 wt% であり、今回の結晶成長測定での最大過冷度は 1.5 K であったため、図 3 の相図からわかる通り、すべての測定条件で LiBr 水溶液と平衡状態にある結晶は LiBr 二水和物である。測定は PVA を 1 mg/mL 添加した場合と、添加物なしの場合で行った。

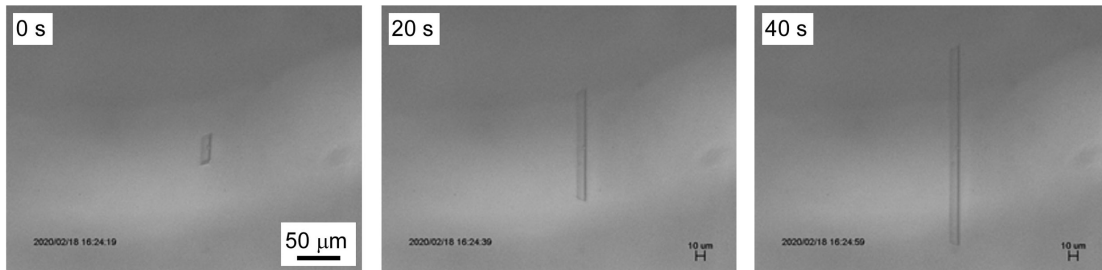
観察された LiBr 水和物の結晶成長の様相を図 7 に示す。粗大化の観察結果 (図 5) と同様に、結晶にはファセットが見られ、LiBr 二水和物結晶に現れる結晶面が分子的に平坦であり、その結晶成長は分子の表面集積が律速過程になっていることがわかる。また、PVA の存在にかかわらず、試料を冷却しても臨界の過冷度を超えるまでは結晶成長が開始せず、臨界の過冷度を超えると一方向にだけ急激に結晶成長が起こることがわかった。

過冷度を変えたときの結晶成長速度の変化を図 8 に示す。観察では二次元的な画像しか得られず、二次元的な結晶モルフォロジーは平行四辺形となることが多かった。そこで、便宜上二つの結晶面において結晶成長を定義し、臨界過冷度で最初に結晶成長を開始した面を結晶面 A とし、もう一方の面を結晶面 B とした。添加物なしの場合 (図 8a) には、結晶面 A は過冷度 0.8 K で成長を開始し、それ以降は過冷度の増加に伴って結晶成長速度が急激に大きくなった。結晶面 B では、過冷度 1.0 K までには有意な結晶成長は検出されなかった。一方、PVA を 1 mg/mL 添加した場合 (図 8b) には、結晶面 A は過冷度 1.4 K で成長を開始し、それ以降は過冷度の増加に伴って結晶成長速度は急激に大きくなった。結晶面 B では、過冷度 1.5 K までには有意な結晶成長は検出されなかった。結晶面 A について、添加物なしの場合と PVA を 1 mg/mL 添加した場合で比較すると、PVA の添加によって結晶成長が開始する臨界過冷度は明らかに大きくなる（図 9）。

PVA を添加しないときに過冷度 0.8 K まで成長が開始しないのは、LiBr 二水和物の結晶成長機構が二次元核生成成長に依存していることを示している。PVA を添加した場合でも、

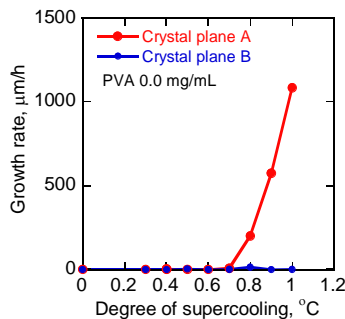


(a) 添加物なし (過冷度 0.9 K)

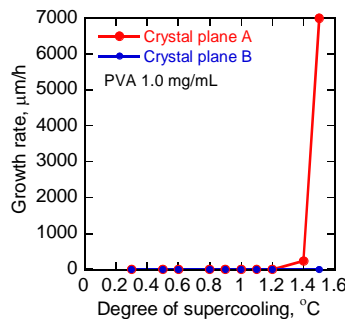


(b) PVA 1 mg/mL (過冷度 1.5 K)

図7 LiBr 水和物の結晶成長の様相



(a) 添加物なし



(b) PVA 1 mg/mL

図8 LiBr 水和物の結晶成長速度

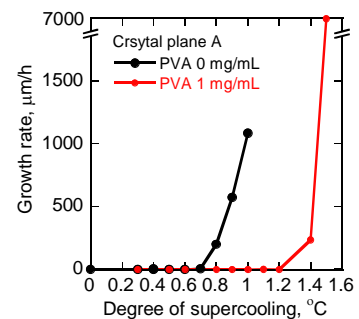


図9 LiBr 水和物に対する PVA の結晶成長抑制効果

同様に結晶成長機構は二次元核生成に依存すると考えられる。したがって、PVA 分子は LiBr 水和物結晶面の二次元核生成を抑制することにより、成長を開始する臨界過冷度を大きくして、結晶成長を抑制していると推測される。

(3) まとめと今後の展望

本研究では、合成高分子の PVA が LiBr 二水和物結晶の粗大化や結晶成長を抑制する効果を確認し、定量的に評価することができた。LiBr 水和物結晶の成長を非平衡状態で抑制した報告は、国内外を通じて初めてである。今後はこれらの測定結果の信頼性を検証する実験を継続するとともに、現象の考察を深めた上で、研究成果を公表していく計画である。

今回得られた研究成果に基づけば、吸収冷凍機の吸収液中に LiBr 水和物結晶が存在する状況下でも、吸収器や吸収液流路を閉塞させずに冷凍機を運転できる可能性がある。吸収冷凍機への応用技術として確立することができれば、未利用排熱の利用を前提とした吸収冷凍機の小型化や性能向上に貢献でき、社会的インパクトは大きい。

< 引用文献 >

- (1) K. Wang et al., Int. J. Refrig., 34 (2011), 1325.
- (2) P.L. Davies, Trends Biochem. Sci., 39 (2014), 548.
- (3) T. Inada et al., Chem. Phys. Lett., 394 (2004), 361.
- (4) K. Funakoshi et al., J. Cryst. Growth, 310 (2008), 3342.
- (5) T. Inada et al., J. Phys. Chem. B, 116 (2012), 5364.
- (6) T. Inada et al., J. Phys. Chem. B, 121 (2017), 6580.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小山寿恵、稲田孝明
2. 発表標題 金属表面の氷核不活性処理による着霜遅延効果
3. 学会等名 第55回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takaaki Inada, Toshie Koyama
2. 発表標題 Strategy for inhibiting heterogeneous ice nucleation
3. 学会等名 the 55th Annual Meeting of the Society for Cryobiology (CRYO2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 稲田孝明、小山寿恵
2. 発表標題 臭化リチウム水和物結晶のオストワルドライブニング抑制
3. 学会等名 第56回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	小山 寿恵 (Koyama Toshie)		