

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560843

研究課題名（和文） 微細構造による蓄熱材の過冷却度制御の研究

研究課題名（英文） Study of Controlling the Degree of Supercooling of Thermal Energy Storage Materials by Microstructures

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）：相変化蓄熱材の最大過冷却度を能動的に制御する方法を検討した。実験試料には、水和物や糖アルコールを用いた。物性の温度依存性を明らかにする実験を行い、融液中に結晶核が生成し始める分子集団の半径は、数十ナノメートル程度であることを推定した。また、数十ナノメートルの微細な孔を持つ材料の単純な介在では、最大過冷却度に影響が見られなかったが、超音波振動を追加することで、最大過冷却度が低下する傾向のあることがわかった。

研究成果の概要（英文）：A method to control the maximum degree of supercooling of phase change materials (PCMs) actively was examined. Test materials were a hydrate and sugar alcohols. The temperature dependences of physical properties of PCMs were experimentally investigated. The radii of molecular groups when crystal nuclei begin to occur in the melt of the PCMs were estimated to be around dozens of nanometers. The simple contact of materials which have pores of dozens of nanometers in diameter seemed not to influence the maximum degree of supercooling. However, it was revealed that the maximum degree tended to decrease by adding ultrasonic vibration to such materials with microstructures.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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：結晶工学、表面・界面物性、過冷却、蓄熱

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。

蓄熱には物質の物理変化を利用する方法と化学変化を利用する方法とがある。物理変化を利用する方法には、物質の比熱を利用する顕熱蓄熱と、転移熱を利用する潜熱蓄熱（相変化蓄熱）と、吸・脱着熱を利用する吸着蓄熱がある。潜熱蓄熱の利点は、熱を抽出する際の温度が転移点に維持されやすいことと、体積当たりの蓄熱量が大きいことであり、都市施設や移動体のような設備空間の限られた対象で特に有効となり、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。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。その原因の一つは、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有無にかかわらず常に環境中へ放出されてしまうことにある。

2. 研究の目的

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効率良く行うことができる。たとえば、燐酸水素二ナトリウム十二水和物 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、融点 35.5°C 、以下燐酸ソーダまたは DHD 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相のまま過冷却され、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、室温に近い低熱損失の温度で物質を過冷却状態のまま保存し、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。

しかし、従来の研究の多くは過冷却防止、解除が目的であって、過冷却の程度を制御し、高有効熱エネルギー効率での蓄熱を可能とさせるものではなかった。その過冷却防止材に関する研究からは、蓄熱材が異なれば発核材として有効な物質の機能発現要因も異なることが明らかにされている。すなわち、蓄熱材が異なれば同規模・同材質の微細表面構造の過冷却制御効果も異なることが予想される。

そこで、貯蔵された熱の抽出が需要に応じて可能な高効率蓄熱・熱利用システムを実現するために、比較的高融点の相変化蓄熱材の候補となる無機塩や有機物について、物性の温度依存性を明らかにする。また、均一核生

成の固液臨界半径を実験的に推定する。さらに、微細構造を持つ材料の介在が相変化蓄熱材候補物質の最大過冷却度に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 蓄熱材候補物質として、給湯・暖房温度域に融点があり、融解・凝固の繰り返し特性が安定し、かつ安全な蓄熱材として、DHD の他に、ポリエチレングリコール

($\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ 、融点 57.1°C 、以下 PEG と略記)、D-スレイトール ($\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、融点 87.0°C 、以下 DTT と略記)、meso-エリスリトール ($\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、融点 118.0°C 、以下 ERT と略記)、マンニトール

($\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ 、融点 166.5°C 、以下 MAT と略記) を選定する。DHD、DTT、ERT、MAT はそれぞれ純度 99%、99%、98%、99% の市販試薬を実験試料として用いる。PEG は重量平均分子量 7300 ~ 10200 を規格とする市販の試薬 (PEG #6000) を試料として用いる。

試料の液相密度はメスシリンダーと電子天秤を用いて、また固相密度はヘリウムガス置換定容積膨張法による密度計を用いて測定する。メスシリンダーの目盛の校正は、密度既知の蒸留水で行う。ガス置換容器の容積の校正は、体積既知のタングステンカーバイト球で行う。

試料の融点、融解熱、比熱は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定する。DSC の温度、熱量測定が目盛の校正は、融点、融解熱が既知のインジウムで行う。比熱の標準参照物質には、比熱既知のサファイアを用いる。

試料の熱伝導率は、薄板センサーの非定常面加熱法 (TPS 法) による熱伝導率計を用いて測定する。熱伝導率計の校正は、熱伝導率既知の蒸留水と石英ガラス (Fused quartz) を用いる。試料の融液の粘性係数は、回転式粘度計を用いて測定する。

測定中の試料の温度は、熱電対 (JIS T クラス 1) または白金測温抵抗体 (JIS クラス A) を用いて測定する。

(2) 蓄熱材が融解した融液中では、複数の分子が適当な大きさの安定的な分子集団を形成している。安定相の分子集団が特定の大きさになると、凝固速度と融解速度が平衡する。この分子集団を球形であるとみなすとき、凝固速度と融解速度が平衡するときの球の半径は、均一核生成の臨界半径 (r^*) と呼ばれる。安定相の分子集団の大きさが r^* を超えると、融液中に結晶核が発生し、凝固が進行する。臨界半径 r^* は、結晶核の生成理論から式 (1) で与えられる。

$$r^* = \frac{2\sigma_{\text{SL}}T_e}{\Delta H\rho_s\Delta T} \quad (1)$$

r^* : 均一核生成の臨界半径 [m]、 T_e : 固液平衡温度 [K]、 ΔH : 融解熱 [kJ/kg·K]、 ΔT : 過冷却度 [K]、 ρ_s : 固相密度 [kg/m³]、 σ_{sl} : 固液界面自由エネルギー [J/m²]、固液界面自由エネルギーは、Turnbull の研究に基づく式(2)が知られている。

$$\sigma_{sl} = \left[\frac{3(\Delta H)^2 \rho_l^2 (\Delta T)^2 k_c T_n}{16\pi T_e^2} \ln \left\{ \frac{nk_c T_n}{I h_c} \exp \left(\frac{-\Delta F_a}{k_c T} \right) \right\} \right]^{1/3} \quad (2)$$

h_c : プランク定数 [6.6261×10⁻³⁴ J·s/molecule]、 I : 均一核生成頻度 [1/s·m³]、 k_c : ボルツマン定数 [1.3807×10⁻²³ J/K·molecule]、 n : 液相中の分子数、 T : 温度 [K]、 T_n : 凝固開始温度 (= $T_e - \Delta T$) [K]、 ΔF_a : 活性化自由エネルギー [J/molecule]、 ρ_l : 液相密度 [kg/m³]

均一核生成頻度は 1 m³ の融液中に 1 秒間に発生する結晶核の数で定義され、Turnbull は直径が 50 μm の融液滴が凝固を開始するときの均一核生成頻度を 1 1/s·m³ と仮定している。母相分子が臨界核に取り込まれるための活性化自由エネルギー (ΔF_a) は、母相の拡散の活性化エネルギーとほぼ等しいと考えられている。拡散の活性化エネルギーは式(3)で表される。

$$Q_D = -RT \ln \left(\frac{D}{D_0} \right) \quad (3)$$

D : 自己拡散係数 [m²/s]、 D_0 : 自己拡散の頻度因子 [m²/s]、 Q_D : 自己拡散の活性化エネルギー [J/molecule]、 R : ガス定数 [8.3144 J/mol·K]

液相の自己拡散係数は種々の実験式が提案されており、たとえばブラウン運動を統計力学的に扱うことで導出された式(4)が知られている。

$$D = \frac{RT \rho_l V^{2/3}}{6\eta_v M} \quad (4)$$

M : 分子質量 [kg]、 V : 体積 [m³]、 η_v : 粘性係数 [Pa·s]

そこで、融液の最大過冷却度や粘性係数を測定し、式(1)~(4)を用いて臨界半径 r^* の推定を行う。

(3) 微細構造が相変化蓄熱材候補物質の過冷却度に及ぼす影響は、300~500 nm 程度のピッチの回折格子や数十ナノメートル程度の微細孔を持つ材料、微細な切り欠き様の構造を持つ材料を蓄熱材候補物質中に混入させ、融液を一定速で冷却する際の蓄熱材の凝固開始温度の変化や、超音波振動 (24 kHz、43 kHz、90 kHz、1 MHz、振動子入力 0~300W) の付与による発核挙動を調べる。

4. 研究成果

(1) 高融点の相変化蓄熱材の代表例として、スレイトールの密度の温度依存性を図1に示す。図中の破線は、測定値の最小二乗近似値を示す。また、図1において、融点未満の液相密度は、過冷却状態での密度を示している。液相では過冷却状態も含めて、温度降下とともに単調に密度が増加する。このため、DTT を蓄熱容器に充填した場合、過冷却貯蔵中に鉛直方向に温度成層化する傾向を持つことがわかる。液相密度は 50~100°C の水の密度 (960~990 kg/m³) よりも 30~40% 大きい。

DTT の比熱の温度依存性を図2に示す。図2の結果によれば、スレイトールの比熱は固相、液相の違いなく、また過冷却状態も含め、温度増加とともにほぼ同様の割合で増加することがわかる。液相の比熱は同温度の水の液相比熱 (約 4180~4220 kJ/kg·K) の 60~72% に相当する。

したがって、単位体積当たりの液相での熱容量は水の熱容量の約 86% になり、水に匹敵する顕熱蓄熱能力を持つものと考えられる。他方、固相の比熱は 0°C 以下で水の比熱 (約 2.1 kJ/kg·K) の 59~72% に相当するものの、

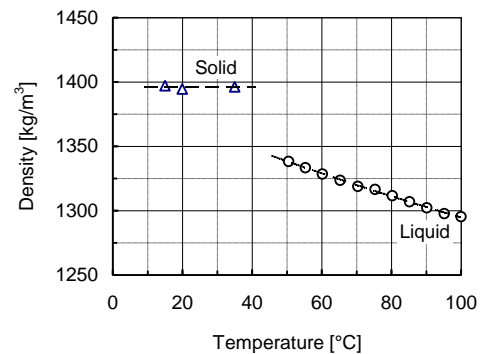


図1 スレイトールの密度の温度依存性

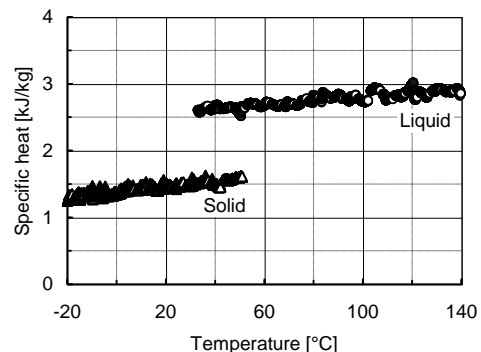


図2 スレイトールの比熱の温度依存性

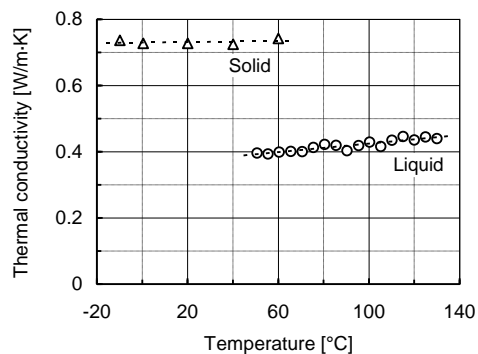


図3 スレイトールの熱伝導率の温度依存性

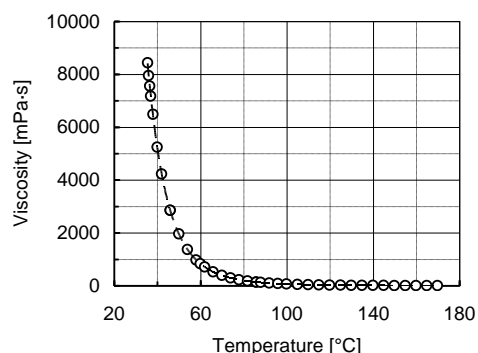


図4 スレイトールの粘性係数の温度依存性

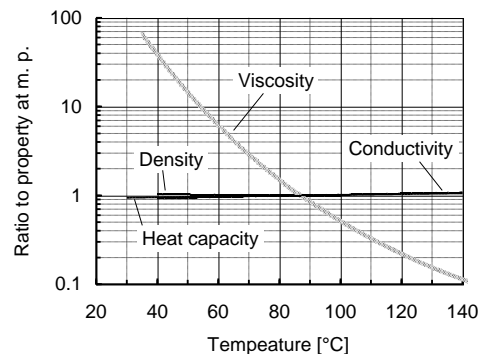


図5 スレイトールの融点を基準とする物性の温度依存性

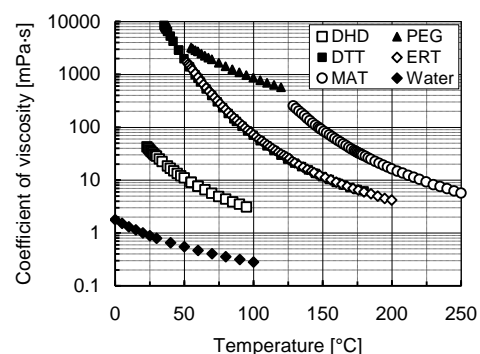


図6 粘性係数の温度依存性

0°Cより高温では水の液相比熱の32~39%に相当する大きさしかない。このため、0°Cから融点に至る固相での蓄熱作用は、限定的になる。

DTTの熱伝導率の測定結果を図3に示す。図中の破線は、測定値の最小二乗近似値を示す。液相の熱伝導率は水の熱伝導率(0.64~0.68 W/m·K)の60~63%の大きさに相当する。過冷却状態の熱伝導率は、通常の液相での熱伝導率曲線の延長線上にあり、過冷却度の増大とともに熱伝導率が減少し、熱交換性が低下する傾向にある。

固相の熱伝導率は温度依存性が小さい。また、水の熱伝導率よりも大きい。セラミックスや岩石などに比べると小さく、蓄熱材としての熱応答性に課題のあることがわかる。

DTTの粘性係数の測定結果を図4に示す。図中の破線は、測定値の最小二乗近似を表す。高温時には粘性係数が水の10倍程度の大きさにまで低下し、流動性が高まる。過冷却状態での粘性係数は、通常の液相の粘性係数を表す直線の延長上に位置しているが、温度低下にともなって粘性が急激に高まる傾向にある。すなわち、過冷却度への依存性が強ま

り、結晶成長速度が抑制されやすいことが予想される。

DTTの融点での各物性値に対する、融点以外の温度での物性値の比を求めると、図5のようになる。図5において、たとえば100°Cにおける粘性係数は、融点における値の0.52倍に減少する。40°Cから120°Cまでの80°Cの温度変化に対する密度、比熱、熱伝導率の変化量を推算すると、それぞれ3.3~-2.0%、-4.8~3.4%、-7.3~5.1%になる。一方、粘性係数の変化量は3760~-78%にもなり、温度依存性が強い。

DTTに加えて、他の物質の粘性係数の温度依存性も図示すれば、図6のようになる。図6には、参考として水の粘性係数も加えてある。異性体関係のDTTとERTは、融点、融解熱がそれぞれ全く異なるが、粘性係数の温度依存性はほぼ一致している。

糖アルコールは過冷却度が50~100°C程度になり、その粘度は過冷却中の結晶成長に影響を及ぼす。粘性係数の過冷却度への依存性を求めると、図7のようになった。図7において、負の過冷却度は融点よりも高温側を意味する。MATはERTよりも炭素原子鎖が長い。粘度の過冷却度への依存性は類似してい

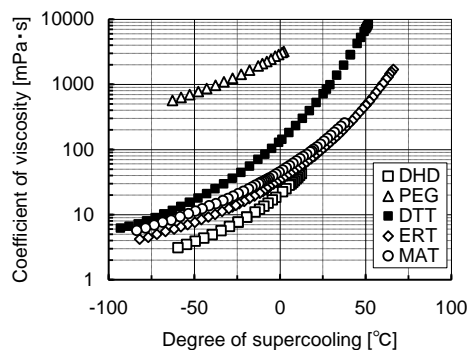


図7 過冷却度と粘性係数の関係

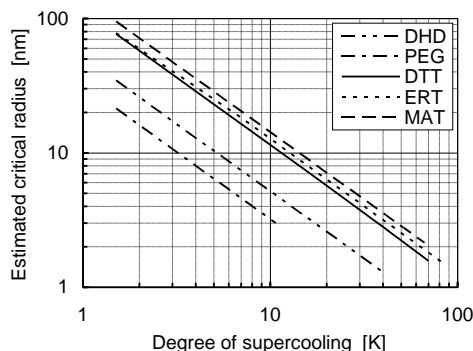


図8 臨界核半径の推定値

る。一方、DTTは、とくに過冷却状態において粘度の過冷却度への依存性が強く、結晶成長速度が小さくなりやすいことが予想される。

(2) 測定した各試料の物性値を式(1)に代入し、臨界半径 r^* を推定すると、図8のようになる。臨界半径は過冷却度に応じてDTT、ERT、MATで1~100 nm、DHDで1~50 nm、PEGで3~30 nm程度となることがわかる。また、臨界核の分子集団中の分子数は、DTT、ERT、MATで $10 \sim 10^7$ 、DHDで $10 \sim 10^6$ 、PEGで $10 \sim 10^4$ 程度のオーダーになる。すなわち、これらが発核制御特性に影響の及ぶサイズになっているものと推察される。

(3) 数百ナノメートルの規則的凹凸を持つ回折格子、数十ナノメートルオーダーの微細孔を持つ材料の介在が、相変化蓄熱材候補物質の最大過冷却度に及ぼす影響を調べる実験を行った。しかし、測定された最大過冷却度には、明確な発核促進効果を示す兆候が観察されなかった。

微細な切り欠き様の構造を持つ材料を蓄熱材中に混入させ、超音波振動を付与した場合は、最大過冷却度が数°C程度は小さくなることが確認できた。ただし、超音波振動の付与効果は、添加材自身あるいは添加材と試験

容器との間の摺動による影響も考えられ、より詳細な実験、検討が今後必要である。

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。本研究結果は、効果がまだ限定的ではあるものの、カプセル型蓄熱材の最大過冷却度を能動的に制御できる可能性を示しており、相変化蓄熱材の過冷却制御、最適設計に有用な知見となる。

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)

[学会発表] (計5件)

- ① 平野 聡、D-スレイトールの物性の温度依存性、平成24年度日本太陽エネルギー学会・日本風力エネルギー学会合同研究発表会、2012年11月8日、北九州国際会議場(福岡県)
- ② 平野 聡、相変化蓄熱材の粘性の温度依存性と熱伝達への影響、日本ヒートアイランド学会第7回全国大会、2012年7月22日、京都大学人間・環境学研究科棟(京都府)
- ③ 平野 聡、相変化蓄熱材の固液臨界半径の推定、日本ヒートアイランド学会第6回全国大会、2011年7月24日、筑波大学計算科学研究センター(茨城県)
- ④ 平野 聡、過冷却制御による相変化蓄熱材の高機能化、平成22年度産総研環境・エネルギーシンポジウムシリーズ3 エネルギー技術シンポジウム2010、2010年12月2日、東京国際交流館(東京都)
- ⑤ 平野 聡、過冷却度の調節による相変化材の蓄熱機能改善、日本ヒートアイランド学会第5回全国大会、2010年7月18日、神戸大学工学部本館(兵庫県)

[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