

ノルマルパラフィンエマルション型潜熱蓄熱材料

中央研究所開発室 木賀 大悟

1. はじめに

近年、エネルギー（＝電力、ガス等を燃料として得られる熱）の有効活用が着目されている。例えばエコアイスなどが好例であり、これは昼夜間の電力需要格差を利用し電力需要の少ない夜間に製氷、昼間に解氷し空調を行い、昼間の電力負荷を抑えるというシステムである。また、エネルギーを取り巻くこうした動きは最近のクールビズ、ウォームビズから見ても明らかである。すなわち、我々人間が日常生活において消費するエネルギーから見直そうという『省エネ』の一例である。

何故、人間が日常生活において消費するエネルギーから見直す必要があるのか。その理由の一つとして、一般家庭やオフィスビルで消費される電力（＝エネルギー）について最も多くを占めるものは冷暖房費であるという事実が挙げられる¹⁾。冷暖房に費やすエネルギーは人間の快適温度と称される 25℃ 付近の温度帯をメインとし、商業利用を含め 0～80℃ の中低温度域を維持・調節するために消費されている²⁾。つまり、エネルギーは我々人間が快適な生活を営むために大部分が消費されていると言っても過言ではない。故にエネルギーの有効活用（省エネ）のためには、この中低温度域で消費されるエネルギーについて、その需要（発生）と供給（消費）とのタイムラグを解消すること、およびエネルギーが完全に消費されるまでの時間を延長させる技術が不可欠である。そのため、この中低温度域で作動する高性能な蓄熱材料の開発が望まれている。

2. 蓄熱という技術

熱を一時的に蓄え、必要に応じてその熱を取り出す技術を『蓄熱』と呼ぶ。蓄熱技術については、どのような材料、およびどのような物理化学現象によって熱を蓄えるかにより種々様々なものが検討・実用化されている³⁾。表1に各種の蓄熱方式について、その特徴を示した。大別すると、顕熱蓄熱、潜熱蓄熱、および化学蓄熱に分けられる。化学蓄熱は種類によって、吸収熱、混合熱、或いは水和熱を利用するものなどがある。以下にそれぞれの方式について、簡単に説明する。

(1) 顕熱蓄熱

顕熱蓄熱は物質の比熱を利用したもの、つまり物質の温度を上昇させる為に必要な熱エネルギーを蓄え、利用するものである。材料としての条件は、比熱が大きいこと、比較的広い温度範囲で安定であることが挙げられる。代表例としては水、煉瓦などである。

(2) 潜熱蓄熱

物質の比熱を利用する顕熱蓄熱に対し、物質の相変化、転移の際に外部とやりとりされる潜熱を熱エネルギーとして蓄える技術を潜熱蓄熱と呼ぶ。代表例としては氷（水）、パラフィン、無機塩などがあり、それらの融点での融解熱、および凝固点での凝固熱を利用す

る。これらの材料は固-液間の相変化を伴うため、潜熱蓄熱に用いられる材料を PCM (Phase Change Materials) と呼称している。

(3) 化学蓄熱

化学蓄熱とは物質の化学反応熱などを利用したものであり、物質の組み合わせによっては蓄熱密度を非常に大きくすることも可能であるが、吸熱・放熱での特性の違いが生じやすく、反応を繰り返すことによって材料の劣化も生じてしまう。さらには、化学物質による環境汚染を防止するための配慮に気をつけなければならない。

表1 蓄熱技術の種類

蓄熱方式	特徴	蓄熱材料
顕熱蓄熱	物質の顕熱(比熱)を利用. 物質の温度を上昇, その温度を保持させ熱エネルギーを保持する方法. 蓄熱密度は低い.	水, 煉瓦, 土壌, 金属など
潜熱蓄熱	物質の潜熱を利用. 物質の相変化, 転移の熱エネルギーを蓄える方法. 蓄熱密度が高く, 出力温度が一定.	氷(水), パラフィン, 無機塩など
化学蓄熱	物質の化学反応を利用. 物質の組み合わせによる吸熱, 混合熱, および水和熱により熱エネルギーを利用する方法. 蓄熱密度は非常に高いが, 反応制御には注意が必要.	Ca(OH) ₂ / CaO ₂ + H ₂ O, Na ₂ S+ 5H ₂ Oなど

総合的に見ると、有史以前より日干し煉瓦や水などを利用してきた顕熱蓄熱、および近代になって水の潜熱蓄熱を利用したものが多分野において実用化されている。しかし、これら二つの蓄熱方式を比較してみると、例えば水という蓄熱材料を見た場合、その比熱は 4.2kJ/ kg・K であるのに対し、固-液間の相変化に伴う潜熱は 333.9kJ/ kg であり⁴⁾、顕熱を利用するよりも潜熱を利用するほうが効率的であることがわかる(蓄熱密度が大きい)。また、顕熱蓄熱では物質の比熱を利用するため蓄熱温度域が広域になりやすいが、物質の潜熱を利用する潜熱蓄熱では相変化温度で蓄熱を行うため、狭域での蓄熱が可能である(一定温度での蓄熱が可能)。これは、相変化の際に固体と液体の二相が混在する限り外部より熱を奪い続けるため、融点以上に温度が上がらなくなるという現象のためである。更なる省エネのためには、蓄熱密度が高く、蓄熱温度域が狭域である潜熱蓄熱が有効的であると言える。顕熱、潜熱の違いを図 1 に示した。

ノルマルパラフィンとは、冒頭で述べた中低温度域において蓄熱が可能で、蓄熱密度が高いこと、および相変化を繰り返しても劣化しない等の特徴を有しており、潜熱蓄熱材料として多くの応用が期待されている。しかも、表 2 に示したように、ノルマルパラフィンの炭素数の大小により融点が異なるので、様々な温度での蓄熱が可能である。しかしながら、材料として見た場合は引火性を有する危険物である等、特性に劣る。ノルマルパラ

フィン为非危険物化し、材料特性を向上させる方法として種々検討されているが、中でもエマルジョン化はコスト面で有望視されている。今回の報告では、ノルマルパラフィンエマルジョン型潜熱蓄熱材料の開発動向について報告する。

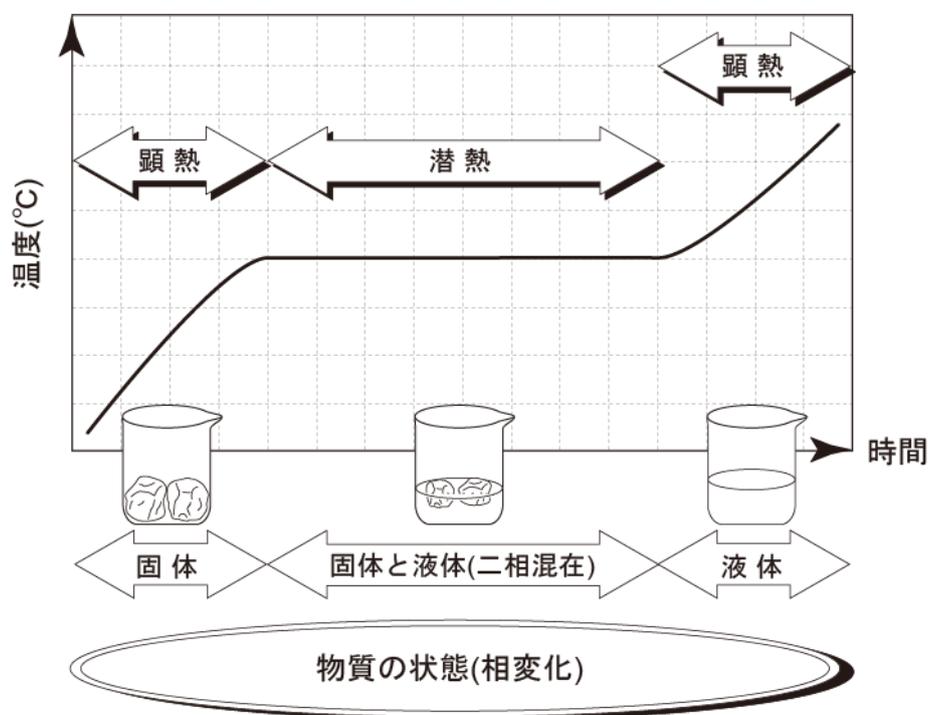


図1 顕熱と潜熱の違い

表2 ノルマルパラフィンの融点と融解熱量

物質名	分子式	融点(°C)	融解熱量 ^{*1} (kJ/ kg)
水	H ₂ O	0.0	333.9
<i>n</i> -テトラデカン	C ₁₄ H ₃₀	5.9	229.8
<i>n</i> -ペンタデカン	C ₁₅ H ₃₂	9.9	163.8
<i>n</i> -ヘキサデカン	C ₁₆ H ₃₄	18.2	228.8
<i>n</i> -ヘプタデカン	C ₁₇ H ₃₆	22.0	168.4
<i>n</i> -オクタデカン	C ₁₈ H ₃₈	28.2	243.6
<i>n</i> -ノナデカン	C ₁₉ H ₄₀	32.1	170.6
<i>n</i> -イコサン	C ₂₀ H ₄₂	36.8	247.3

^{*1}) Lange's Handbook of Chemistry 14th Edition: McGraw- Hill Inc.
(換算値)

3. 融点 25°C のノルマルパラフィンエマルションの開発

3. 1 概要

人間の快適温度は、体温よりも 10°C ほど低い 25°C 前後と言われている。そこで、この温度に融点・凝固点を持つノルマルパラフィン（混合物）を用いて、人間の快適温度で作動するエマルション型潜熱蓄熱材料の開発を行った。

3. 2 エマルションの試作

まず、ノルマルパラフィンを水中へ分散させるための乳化剤を検討した。ノルマルパラフィンの分子構造を見ると官能基を全く持たない完全非極性分子構造であるため、疎水基として非極性分子構造を有する非イオン性乳化剤を用いてエマルションを試作した。ノルマルパラフィンの分子構造、および非イオン性乳化剤の分子モデルを図 2 に示した。種々の乳化剤を検討した結果、ノルマルパラフィンの分子構造と同じように、直鎖の非極性分子構造を有する乳化剤ほど、エマルション化しやすい傾向にあった。しかし、非イオン性乳化剤のみを用いて試作したエマルションについて、冷熱サイクルを繰り返しエマルションの形態を観察したところ、サイクルを繰り返すにつれてエマルション粒子が凝集し、水相と油相とに分離してしまった。そこで、非イオン性乳化剤とイオン性乳化剤とを併用することにより、冷熱サイクルに耐えうるエマルションを得た。

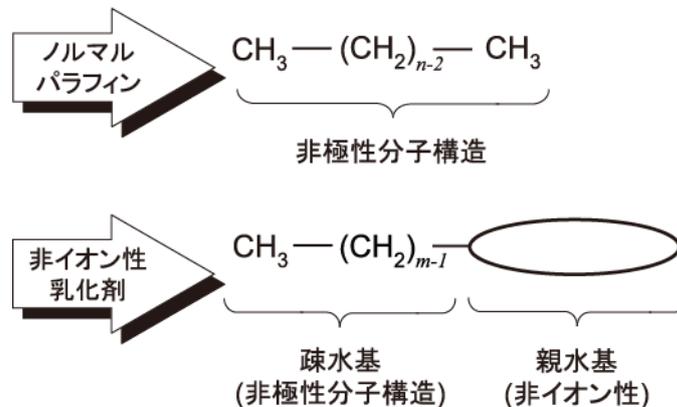


図 2 ノルマルパラフィンと非イオン性乳化剤の構造

3. 3 核材（過冷却抑止剤）の選定

得られたノルマルパラフィンエマルションを、エマルション状態のまま DSC 測定（走査示差熱量測定）し、ノルマルパラフィンの融点、および凝固点を測定した。DSC 測定結果を図 3 に示した。この結果より、ノルマルパラフィンの凝固点が、融点よりも下がる現象が起きていることが分かった。これは、エマルション中でノルマルパラフィンが数百 nm の大きさの微粒子として存在するため、ノルマルパラフィンのバルク状態と比較して凝固点が下がる、いわゆる過冷却現象が起きていることに起因する。この過冷却を抑止するため、

核材となりうる物質の検討を行った。

核材として利用できる物質として、ノルマルパラフィンの融点よりも高融点を有するある特定の物質を選定した。この高融点のある特定の物質は融点の低いノルマルパラフィンとの相溶性が良好であり、エマルジョン化に際して支障をきたさなかった。図 4 に核材を添加し試作したノルマルパラフィンエマルジョンの DSC 測定結果を示した。凝固、融解の際の融解熱、凝固熱はそれぞれ $-85\text{kJ}/\text{kg}$ 、 $85\text{kJ}/\text{kg}$ であり、放熱、吸熱での特性に違いがないことも明らかとなった。

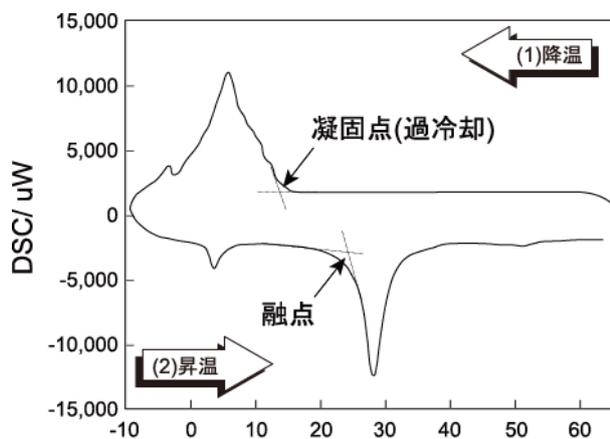


図 3 融点 25°C ノルマルパラフィンエマルジョンの DSC 測定結果

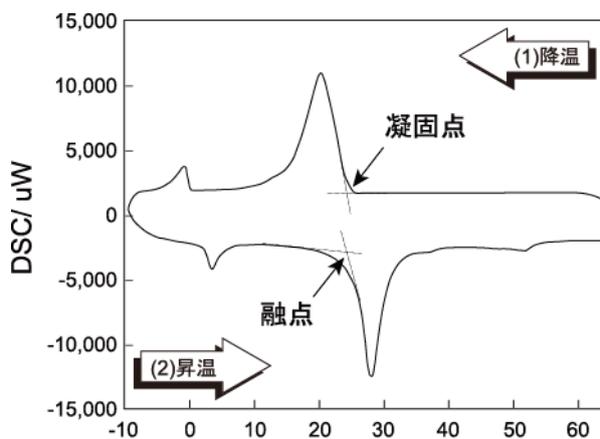


図 4 融点 25°C ノルマルパラフィンエマルジョンの DSC 測定結果 (核材添加)

3. 4 増粘剤の検討

試作したノルマルパラフィンエマルジョンは常温で流動性を有しているが、これを増粘させることにより、蓄熱材料としての用途は広がると考えられる。例えば、汎用的な食品輸送時に用いられる保冷剤（水系）では、吸水性のポリマーが添加されている。これは、保冷剤の包装袋中での水の片寄りを防ぐこと、また万が一、包装袋が破損した場合でも内容物（水）を外部へ漏れにくくするためでもある。さらに、人体用として使用する際には、適度なソフト感を保冷剤に付与させ、人体への密着性を上げる効果をも担う。このような点から、汎用保冷剤と同じように、適度な粘度をエマルジョン型潜熱蓄熱材料に付与させることを検討した。

まず、得られたノルマルパラフィンエマルジョンに各種の増粘剤を添加することにより、エマルジョンの粘度を上げることを検討した。増粘剤として水溶性高分子、およびそれらの塩の粉体をエマルジョンに添加した場合は、粉体とエマルジョンとが混ざりにくく、増粘剤としては不向きであった。この問題を解決するために、アクリルポリマーのエマルジョン型増粘剤を用いた。エマルジョン型の増粘剤を用いることで、主剤であるノルマルパラフィンエマルジョンと容易に混合でき、エマルジョン全体を瞬時に増粘させることが可能になった。

3. 5 蓄熱材料としての効果

ノルマルパラフィンエマルジョンと、アクリルポリマーのエマルジョン型増粘剤とをポリエチレン製の袋に充填し、密閉した。総充填量は 300g、増粘後のエマルジョン中のノルマルパラフィン濃度は約 50wt%であった。密閉した袋を 5℃の冷蔵庫で十分に冷却し、その後 35℃環境へ移動させノルマルパラフィンエマルジョンの温度変化を追跡した。その時の温度変化を図 5 に示した。その結果、ノルマルパラフィンの融点 25℃近辺で、定温を維持する蓄熱材料（保冷剤）として利用できることがわかった。比較として、同重量の水のみの場合の温度変化を示したが、こちらは水の顕熱のみを利用した蓄熱であるので、わずか一時間程度で環境温度まで温度が上昇した。一方、ノルマルパラフィンエマルジョン型潜熱蓄熱材料では、25℃でエマルジョン粒子内のノルマルパラフィンが相変化し、その時の潜熱により長時間の保冷効果が得られた。

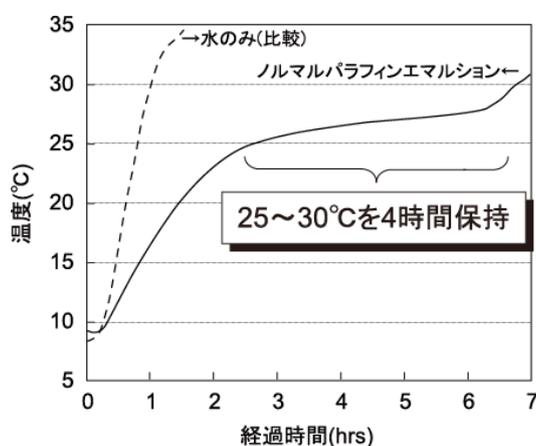


図 5 融点 25℃ノルマルパラフィンエマルジョンの保冷効果

4. 今後の展開

融点 25℃のノルマルパラフィンエマルジョンの試作方法を応用し、25℃以外に融点をもつノルマルパラフィンのエマルジョン化を検討した。得られたノルマルパラフィンエマルジョンの性状を表 3 に示した。いずれのエマルジョンについてもノルマルパラフィンの含有量が高く、高蓄熱量を有しており、様々な用途での利用が期待される。今後は用途に適した材料開発、および付加機能を有する蓄熱材料の開発を行っていく。

表 3 ノルマルパラフィンエマルジョン型潜熱蓄熱材料（GOK シリーズ）一覧

品名	エマルジョン粒子径 (メジアン径)	ノルマルパラフィン 融点(蓄熱温度)	融解熱量 (蓄熱量)	エマルジョン粘度 (25℃、50rpm)
GOK-6015-03N	0.24 μm	15℃	80 kJ/kg	130 mPa·s
GOK-6020-01W	0.26 μm	20℃	90 kJ/kg	130 mPa·s
GOK-6025-10G	0.18 μm	25℃	85 kJ/kg	80 mPa·s
GOK-5040-001	0.25 μm	40℃	90 kJ/kg	60 mPa·s

5. 潜熱蓄熱という分野の今後の市場性

潜熱蓄熱の考え方は、一般的にはエコアイスに代表される氷-水（融点 0°C ）の潜熱蓄熱方式が主流であり、ノルマルパラフィンを用いる融点 0°C 以上の市場は大きく形成されていない。したがって現市場は少ないと考えられる。しかし、冒頭で述べた『省エネ』のトレンドから、融点 0°C 以外の潜在ニーズから、そして消費者の多様化思考から、今後数年内で大きく市場環境は変わると予想される。

引用文献

- 1) 「原子力」図面集-2004-2005年版：（財）日本原子力文化振興財団(2004)
- 2) 山西晃郎，中島雅祐，柿原敏明，小西杉弘：PCM蓄熱・熱輸送技術の開発，石川島播磨技報 **40**，98-101(2000)
- 3) 関 信弘 編集：蓄熱工学1 基礎編，森北出版(1995)
- 4) Lange' s Handbook of Chemistry 14th Edition: McGraw-Hill(1992)