

潜熱蓄熱技術の開発動向

Development Trend of Latent Heat Thermal Energy Storage Technology

平野 聡*

1. はじめに

地球規模の温暖化に対し、2015年にパリ協定が国連で採択され、我が国も温室効果ガスの排出量を2050年度には2013年度比で80%削減することを目指している。この実現には、エネルギー供給の低炭素化だけでなく、需要側の低炭素化も求められている。供給側の低炭素化の要は再生可能エネルギーの導入拡大であり、需要側の要はエネルギー利用機器・システムの効率向上にある。

一方、太陽光熱はじめ再生可能エネルギーの多くは時間的な変動が大きく、希薄であり、かつ偏在しがちである。また、工場排熱はじめ未利用熱エネルギーの多くも時間的な変動が大きく、有効利用が進みにくい原因になっている⁽¹⁾。また、エネルギーの需要側も人間生活・活動に合わせて利用量は変動しやすい。

このため、エネルギーの供給と需要の両面から、エネルギー貯蔵技術の高度化が期待されている。本稿では、エネルギー貯蔵技術として近年再び脚光を浴びている潜熱蓄熱技術の特長と開発状況について概説する。

2. 潜熱蓄熱の特徴

2.1 蓄熱方法としての潜熱蓄熱の位置づけ

蓄熱の方法を、利用する物理的、化学的現象の違いで分類すると、表1のようになる。たとえば、水を温めるには周囲から熱を加える必要があり、逆にお湯を冷ますには周囲に熱を放出させる必要がある。物質の温度が変化するときのこのような吸放熱作用を利用して熱を貯蔵する方法は「顕熱蓄熱」と呼ばれ、湯たんぼや蓄熱式の電気温水器などに活用されている。

一方、水を凍らせるには周囲から熱を奪う必要がある。逆に氷を融かすには周囲から熱を与える必要がある。物質の状態が変化するときのこのような吸放熱作用を利用して熱を貯蔵する方法は、温度変化が顕れないことから「潜熱蓄熱」と呼ばれ、氷枕や氷蓄熱空調機などに利用されている。潜熱蓄熱は相変化に伴う転移熱を利用するので、相変化蓄熱とも呼ばれる。

表1に挙げた蓄熱方法のうち顕熱蓄熱、潜熱蓄熱、吸着蓄熱は実用に供されており、化学蓄熱は部分的に利用されている。これらを相対的に比較すると、表2に示すような特徴がある。顕熱蓄熱は蓄熱密度

表1 蓄熱の種類と適用例

変化	利用熱	名称	適用例
物理	比熱	顕熱蓄熱	湯たんぼ、蓄熱式電気温水器
	転移熱	潜熱蓄熱	氷枕、氷蓄熱空調機
	吸・脱着熱	吸着蓄熱	シリカゲル冷凍機
化学	反応熱	化学蓄熱	食品加熱容器
	希釈熱	濃度差蓄熱	塩水エンジン
	吸蔵熱	金属水素化物蓄熱	金属水素化物ヒートポンプ

* 国立研究開発法人産業技術総合研究所

表2 蓄熱方法の特徴

評価項目	顕熱蓄熱	潜熱蓄熱, 吸着蓄熱	化学蓄熱
蓄熱密度	× (小さい)	△ (やや大きい)	○ (大きい)
貯蔵中の熱損失	× (大きい)	△ (やや大きい)	○ (小さい)
出力温度の安定性	× (常に変化)	○ (相転移中安定)	△ (反応中安定)
安全性	△ (物質次第)	△ (物質次第)	△ (物質次第)
応答性	○ (対流支配で速い)	△ (伝導支配で遅い)	△ (拡散、伝導支配で遅い)
繰り返し安定性	○ (高い)	△ (相分離などやや低い)	× (低い)
経済性	○ (安価)	△ (やや高価)	× (高価)
実用化水準	○ (実例多数)	△ (実例あり)	× (研究段階)

表3 身の回りの潜熱蓄熱材の例

物質例	融点 [°C]	融解熱 [kJ/L]
水	0	306
硫酸ナトリウム十水和物	32	334
燐酸水素二ナトリウム十二水和物	36	384
酢酸ナトリウム三水和物	58	356
パラフィンワックス	42~70	120~190
ポリエチレングリコール #6000	57	201
D-スレイトール	87	328
エリスリトール	118	416
マンニトール	167	422
塩化ナトリウム(33mol%)+塩化カリウム(22mol%)+塩化マグネシウム(45mol%)	385	386
塩化カリウム(42mol%)+塩化マグネシウム(58mol%)	470	651
銅	1084	1710

や貯蔵中の熱損失, 出力温度の安定性などの点が他の方法よりも劣るが, 応答性や繰り返し利用の安定性, 経済性, 実用化の容易さなどの点は他の方法よりも優れている。化学蓄熱は顕熱蓄熱と逆の特徴があり, 食品加熱のような使い捨ての利用以外は実証試験止まりの段階にある。潜熱蓄熱は顕熱蓄熱と化学蓄熱の間の特徴を持ち, 活用次第では両者より優れている面もあり, 注目されている。

2.2 潜熱蓄熱材料

身の回りの比較的安全性の高い潜熱蓄熱材を表3に例示する⁽²⁾。潜熱蓄熱は顕熱蓄熱に比した蓄熱密度の大きさを特長とするので, 表3に示す融解熱は単位質量当たりではなく, 単位体積当たりの値としている。その際, 水以外の蓄熱材はカプセルへの充填量が液相体積で制限されるので, 各物質の単位体積は融点近傍の液相体積を基準としている。水は融解で体積が減少するので, 融点の固相体積を基準としている。

0~100°C程度の温度帯では, 表3に挙げたような水和物やパラフィン, ポリエチレングリコールな

どが多用されている。100~250°C程度の温度帯では主に糖アルコールが利用される。それ以上の温度帯では, 塩化物や金属が利用され, とくに塩化物は太陽熱発電の蓄熱材として実用に供されている。表3には記載していないが, 水は温水と水蒸気の間の変態も多用されている。

潜熱蓄熱材は融点の相変化で大きな熱の授受を行うので, 融点近傍の温度帯で活用することが望ましい。一方, 融点は物質固有のため, 利用したい温度帯によっては, 表3に挙げたような比較的安全性の高い物質から蓄熱材を選定することが難しい場合も多い。潜熱蓄熱材の熱物性は各種の文献^(3,5)に掲載されているが, 元データに大きな誤差や誤りのある場合もあり, 利用には注意が必要である。また, 熱物性値の多くは温度依存性があることにも注意が必要である。

2.3 潜熱蓄熱装置

水は固体だが融解すると液体の水になるのと同様に, 潜熱蓄熱材は利用中に形の定まらない液相あるいは気相の状態になる場合が多い。このため, 潜熱

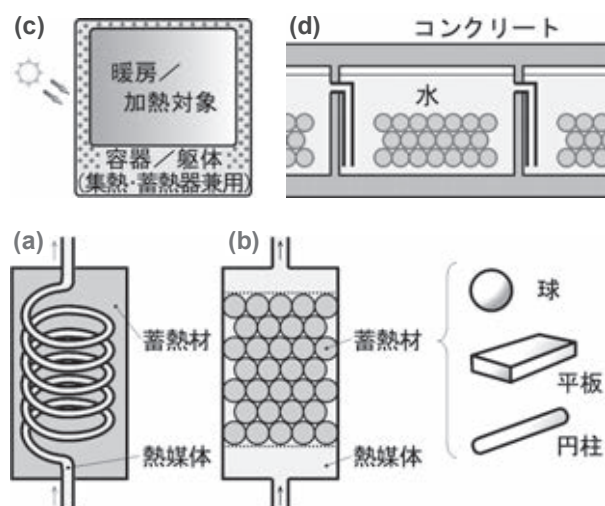


図1 蓄熱装置の構成

蓄熱材は図1に示すような適当な形状、寸法の容器に充填されて使われるのが一般的である。

図1 (a) は容器に充填した蓄熱材中に伝熱管を配するもので、製作・保守の容易さを特長とする。図1 (b) は蓄熱材を複数の小容器（カプセル）に分けて液槽などに充填し、蓄熱カプセルの隙間に熱媒体を流せるようにしたもので、カプセルと熱媒体間の接触面積が広く、熱交換の速さを特長とする。用途に応じて、カプセルの材質には樹脂や金属、セラミックスなどが使われ、形状には球状や平板状、円柱状などが見られる。

図1 (c) は構造材や壁材、容器そのものに蓄熱能力を持たせた受動的な蓄熱装置の例で、蓄熱量を増やすために潜熱蓄熱（マイクロ）カプセルが追加されることがある。図1 (d) はビルの地下ピットを蓄熱水槽にする例で、蓄熱量を増やすために、図1 (c) と同様に潜熱蓄熱カプセルが追加投入されることがある。図1 (c), (d) の装置は、蓄熱装置の低コスト化が特長となる。

3. 潜熱蓄熱技術の開発・利用状況

潜熱蓄熱技術は蒸気暖房や氷枕のように古くから身近に使われているものもあるが、多くはこの五十年ほどの間に徐々に使われ始めたものである。その間、並行して研究開発も進んではいるものの、技術革新のペースは遅く、実用化に至らない技術も少なくない。ここでは、この五十年ほどの間に登場した応用品に注目しながら、開発動向を概観する^(6,7)。

3.1 水の潜熱利用

水蒸気の潜熱を利用して熱を貯蔵・輸送し、加熱・給湯・暖房に利用する技術は、生産現場やビルの大

規模集中システムに多用されているが、電気設備の普及に伴い、個別分散型の熱供給に置き換えられる傾向にある。一方、氷の潜熱を利用した氷蓄熱空調システムは今世紀に入って急激に設置件数が増加し、現在も増加の傾向にある⁽⁸⁾。

水は他の物質に比べ、極めて安全で材料費が安く、世界中で容易に入手できることから、潜熱蓄熱材としての普及は他の材料の追随を許さない。したがって、水以外の物質を蓄熱材として利用する場合には、水の特長がベンチマークとなる。

3.2 パラフィンの潜熱利用

パラフィン炭素数に応じて $-10 \sim 90^{\circ}\text{C}$ に融点があって選択肢が多く、石油精製の過程で抽出されるので比較的安価なことから、温水の蓄熱はじめ各種の保温材に利用されてきている。近年では、パラフィンをゲル状にして非危険物とし、フィルム容器に封入した蓄熱体が開発され、図1 (d) の蓄熱容量増強や自動車部品の保温用として市販されている⁽⁷⁾。

パラフィンは表3に示したように他の蓄熱材と比較して融解熱が小さめなので、蓄熱体の製造コストを抑える必要性が高い。そこで、パラフィンをオレフィン系の熱可塑性エラストマーでゼリー状に直接固定化し、蓄熱容器を実質的に不要とする蓄熱体も開発され、ビル空調（躯体蓄熱）や保温・保冷用として市販されている⁽⁹⁾。

パラフィンは融解熱が小さいことに加えて、熱収縮が大きく、熱伝導率が小さい。そのため、これらの課題に配慮した実用化が求められる。

3.3 ポリエチレングリコールの潜熱利用

ポリエチレングリコールは重量平均分子量が大きいものは化粧品に配合されているように、比較的安全で、 $40 \sim 60^{\circ}\text{C}$ に融点があるので、保温材として利用されている⁽⁷⁾。図2はペット用の保温具とし



図2 ペット用の平板状カプセル型潜熱蓄熱体

て開発された平板状のカプセル型潜熱蓄熱体で、電子レンジで加熱し、ペットの座布団の保温に使用される。この他、風呂の保温材としての製品化も見られる。

ポリエチレングリコールの融解熱は表3に示したようにパラフィンの融解熱に近いので、製品化には低コスト化が求められる。

3.4 水和物の潜熱利用

水和物は温泉に含まれていたり食品添加物として使われたりするものから、毒性が強く劇物に指定されているものまで種々ある。表3に示すような比較的安全なものは樹脂カプセルや樹脂パックに充填され、潜熱蓄熱材として給湯や暖房、温度平準化に利用されてきている^(6,7)。図3は市販されている床暖房用の平板状カプセル型潜熱蓄熱体の寸法・形状を例示しており、複数のカプセルを床に敷き詰めて深夜電力で発生させた熱、あるいは太陽熱を貯蔵し、終日の床暖房を実現したり、室内温度の平準化などに利用したりされている^(6,7)。

水和物は表3に示したように融解熱がパラフィンの倍近い大きさなので、蓄熱装置のコンパクト化に向いている。一方、融点より低温になっても自発的な凝固を開始しにくい過冷却の問題や、水和水の少ない成分に相分離しやすい問題があり、製品化にはこれらの問題への対策を講じる必要がある。

3.5 糖アルコールの潜熱利用

糖アルコールは甘味料として食品の一部に添加されているように安全で、融解熱が大きいという長所があるが、高価であることから、二十年余り前までは潜熱蓄熱材として使い難かった。その後、大量生産で材料の価格が低下してきたことから、潜熱蓄熱材としての可能性が探られるようになった。

たとえば、銅製カプセルにマンニトール（融点167℃）を充填してスチームアキュムレータや給湯用の蓄熱材としたり、ステンレス鋼製の蓄熱槽にエリ

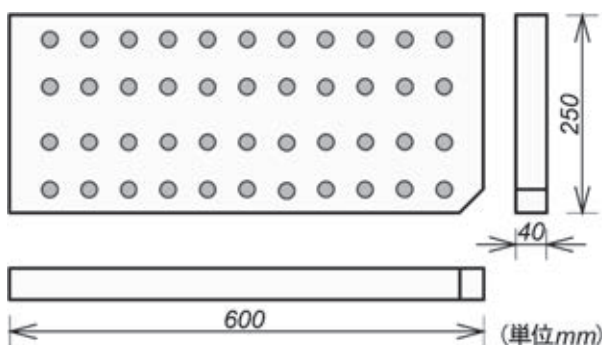


図3 床暖房用の平板状カプセル型潜熱蓄熱体

スリトール（融点118℃）を充填して熱媒油と直接接触熱交換させ、潜熱をパイプレス（バッチ式）でトラック輸送させたりすることが試みられている^(6,7)。図4はマイクロガスタービン・コージェネレーションシステムの給湯暖房用蓄熱装置に適用された例で、スレイトール（融点87℃）が使用されている⁽¹⁰⁻¹²⁾。この装置は、過冷却状態を能動的に活用できるようにした、唯一の実用規模の過冷却蓄熱装置となっている。

糖アルコールは低価格になりつつあるとはいえ、パラフィンや水和物に比べ依然として高価なので、商用利用には未だ至っておらず、活用方法に一層の工夫が必要である。また、水和物同様に過冷却現象が激しいので、その対策も必要になる。

3.6 金属の潜熱利用

金属は密度が大きいので表3に示すように単位体積当たりの蓄熱量が多く、かつ熱伝導率も非常に大きいことから、潜熱蓄熱材としての可能性が長く探求されてきている。とくに多くの金属が200℃程度以上に融点を持つので、中高温用蓄熱材としての期待が大きい。

たとえば、純金属では亜鉛やアルミニウム、銀、銅などを潜熱蓄熱材とする実験が行われてきている⁽¹³⁾。また、合金では亜鉛やアルミニウム、マグネシウム、錫、ケイ素などを成分とするものが、太陽熱発電の潜熱蓄熱材用として試験されてきている⁽¹⁴⁾。

金属は高温での腐食性が強い場合が多く、容器材

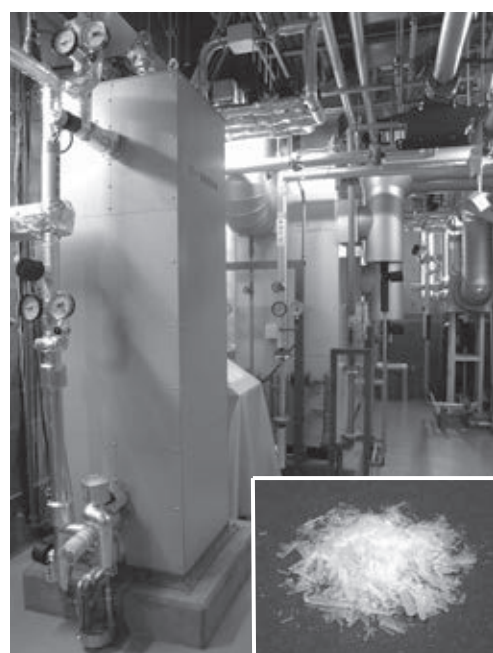


図4 マイクロガスタービンコージェネレーション蓄熱給湯暖房システム

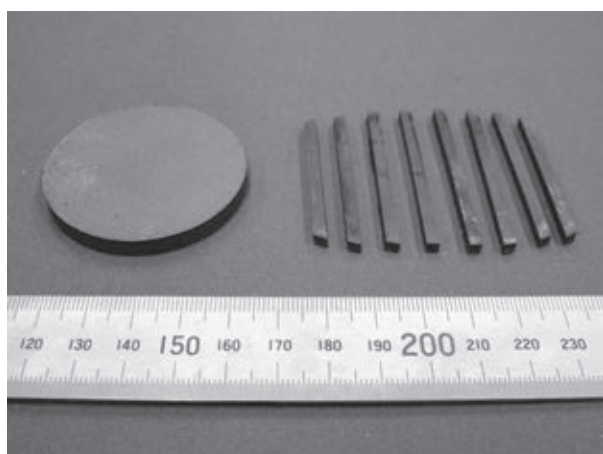


図5 二酸化バナジウム焼結蓄熱材（産総研 磁性粉末冶金研究センター エントロピクス材料チーム提供）

料の適合性が問題になりやすい。このため、セラミックスを容器材料とする潜熱蓄熱体が研究されてきているが、試行の段階にある。また、合金蓄熱材ではステンレス鋼を容器にできるものもあることが報告されている⁽¹⁴⁾。

3.7 セラミックスの潜熱利用

遷移金属の酸化物の中には、固相のまま構造が変化することによって、大きな転移熱を吸放熱するものがある。とくに、二酸化バナジウムはバナジウムの一部を微量のタングステンやモリブデンなどの金属で置換することによって、融点を $-70 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲で自由に設定できることもあり、種々の用途に適用可能な潜熱蓄熱材として注目されている⁽¹⁵⁾。

図5は二酸化バナジウムを円盤状に焼結した試料（写真左）と、参考として機械加工で切断した試料（同右）を示し、圧縮強度160 MPaの強固な固体状の潜熱蓄熱材（転移熱約240 kJ/L）が実現された例である⁽¹⁶⁾。この他、二酸化バナジウムの粉末を硝子に分散させた固体状の潜熱蓄熱材も研究されているが、蓄熱量は少ない⁽¹⁷⁾。また、五酸化三チタンが加圧によって相転移する性質を利用する潜熱蓄熱材も研究されているが、現実的なトリガーの開発待ちである⁽¹⁸⁾。

金属酸化物の熱伝導率は金属の熱伝導率に近く、速い熱交換が求められる用途に適しているが、現時点では材料コストが実用化を阻んでいる。

4. 潜熱蓄熱技術の課題

各種材料の潜熱利用を概観したが、経済的に成り立っているのは、水、パラフィン、ポリエチレングリコール、水和物までで、他の材料は実用化の途上にある。その第一の原因は、蓄熱体のコストにある。

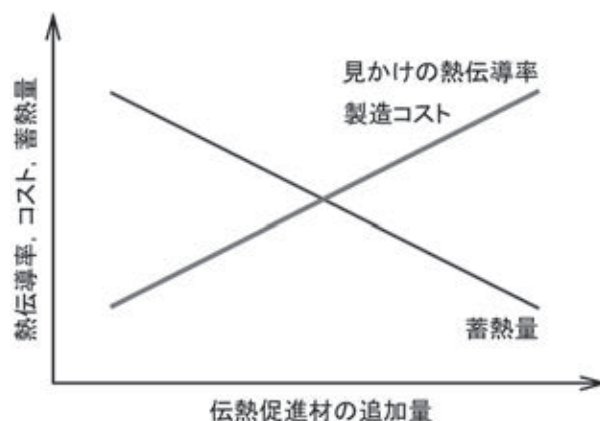


図6 伝熱促進材の追加量と見かけの熱伝導率、製造コスト、蓄熱量との関係

すなわち、蓄熱材のコストに加え、基本的には適当な容器が必要になることが多く、それが低コスト化を困難にする原因になっている。熱可塑性エラストマーによるパラフィンの固定化や、二酸化バナジウムの焼結などは、容器の問題に対する解法の好事例である。

蓄熱材に熱を貯蔵し、必要時にその熱を取り出して活用するには、何らかの熱交換が必要になるが、潜熱蓄熱材の多くは熱伝導率が小さく、熱交換の律速になりやすい。とくにパラフィンでこの問題が顕著であり、金属片や金属線、炭素繊維、黒鉛、セラミックス粉、多孔質金属などを利用して見かけの熱伝導率を大きくする研究が多数行われている^(6,7)。図6は一定量の蓄熱カプセル内に伝熱促進材を追加する場合の、追加量と見かけの熱伝導率、製造コスト、蓄熱量の関係を模式的に表したものである。伝熱促進材の追加による見かけの熱伝導率改善は、図6のようにコストの増加と潜熱蓄熱量の減少を招くので、決定的な解決策にはなり得ていない。金属やセラミックスの適用は、熱伝導問題の解法の一つである。

5. 将来展望

潜熱蓄熱技術は1970年代の石油危機を契機として、1980年代に研究開発のピークを迎え、応用製品の多くもこの時期に開発されている。その後も研究開発は続いているが、過去の失敗を繰り返している場合も散見される。その結果として、開発したものの普及に至らない事例も少なくない。その第一の理由は製造コストにある。エネルギーとしては比較的安価な熱を高価な蓄熱装置で貯蔵するには、製造コストに見合った利用方法を探索する必要がある。第二の理由は、開発前の思惑ほどには用途が広がら

ない点にある。見込み違いを避けるためには、技術開発前に製品の用途を十分に検討し、波及効果を綿密にシミュレーションしておくことが望ましい。

前述のペット用保温具は、適用対象を絞り込み、製造コストを遙かに超える高付加価値を製品に付与することに成功している。このような好事例を参考として、潜熱蓄熱技術が温室効果ガス削減や生活の質の向上に貢献する有用な技術に育っていくことを期待したい。

6. 参考文献

- 1) 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合 技術開発センター, 産業分野の排熱実態調査報告書, (2019).
- 2) 平野聡, 相変化蓄熱, エネルギー学会誌, 81 (8), 691-699 (2002).
- 3) 日本熱物性学会編, 1.2 蓄熱材料の熱物性, 新編熱物性ハンドブック, 119-124 (2008), 養賢堂, 東京.
- 4) 関信弘編, 第2章 蓄熱材料, 第7章 熔融塩蓄熱, 蓄熱工学1 [基礎編], 24-59, 166-186 (1995), 森北出版, 東京.
- 5) 化学工学会 蓄熱・増熱・熱輸送技術特別研究会編, 第3章 潜熱蓄熱材料, 第4章 潜熱蓄熱の実際, 蓄熱技術－理論とその応用－第II編－「潜熱蓄熱, 化学蓄熱」, 35-132 (2001), 信山社サイテック, 東京.
- 6) 平野聡, 潜熱利用型蓄熱材の研究開発動向, 太陽エネルギー, 35 (4), 11-17 (2009).
- 7) 平野聡, 相変化蓄熱における最近の技術開発, 化学工業, 61 (2), 51-57 (2010).
- 8) ヒートポンプ蓄熱センター, 蓄熱式空調システムの設置件数 (accessed Feb. 12th 2020), <https://www.hptcj.or.jp/study/tabid/262/Default.aspx>
- 9) 小宮山晋, 鼎健太郎, 豊田暢之, 蓄熱材用組成物, 蓄熱材及び蓄熱用装置, 特開 WO-A1-2012/161278 (2012).
- 10) 平野聡, サーマルマネジメント－余熱・排熱の制御と有効利用－, 407-416 (2013), エヌ・ティー・エス, 東京.
- 11) 平野聡, 技術シーズを活用した研究開発テーマの発掘, 113-120 (2013), 技術情報協会, 東京.
- 12) 平野聡, サーマルデバイス, 192-201 (2019), エヌ・ティー・エス, 東京.
- 13) 四国総合研究所, 玉川大学, 超高温領域未利用エネルギー貯蔵技術の研究開発 平成26年度－平成27年度成果報告書, 新エネルギー・産業技術総合開発機構, (2016).
- 14) Elena Risueño et al, Mg-Zn-Al Eutectic Alloys as Phase Change Material for Latent Heat Thermal Energy Storage, Energy Procedia, 69, 1006-1013 (2015).
- 15) 新高誠司, 蓄熱材, 特開 2010-163510 (2010).
- 16) 産業技術総合研究所, プレスリリース 2019年3月1日 高い蓄熱密度と堅牢性を両立させた相変化蓄熱部材を開発 (accessed Feb. 12th 2020), https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2019/pr20190301/pr20190301.html
- 17) 東北大学, プレスリリース 2018年2月7日 ガラス材料による全固体型潜熱蓄熱材料の創製に成功 (accessed Feb. 12th 2020), <https://www.eng.tohoku.ac.jp/news/detail,-id,1043.html>
- 18) 東京大学, プレスリリース 2015年5月12日 永続的に熱エネルギーを保存でき, 弱い圧力で放熱できる“蓄熱セラミックス”を発見 (accessed Feb. 12th 2020), <https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2015/27.html>

著者略歴



平野 聡 (ひらの さとし)
 ・大阪大学大学院基礎工学研究科前期課程修了 (機械工学), 東北大学大学院工学研究科後期課程修了 (航空宇宙工学)
 ・通商産業省工業技術院公害資源研究所 (現, 国立研究開発法人産業技術総合研究所) にて熱量測定, 蓄熱・熱輸送, 自然エネルギー/省エネルギー冷暖房給湯システム等の研究, 法定計量 (熱量標準), 理事長補佐業務に従事