

# 履歴現象を考慮した潜熱蓄熱材の計算

## Calculation of heat storage with phase change materials considering hysteresis

芹川真緒\*

### 1. はじめに

#### 1.1 潜熱蓄熱材 (PCM) とは

近年、住宅の高断熱・高気密化に伴い、冬期の日中の取得日射熱を住宅内に蓄熱して、夜間の暖房負荷軽減に活用することが期待されている。一方、潜熱蓄熱材 (Phase Change Materials, 以下「PCM」) は、相転移温度付近で大きな潜熱容量を有する。そのため、住宅内への PCM の導入により、室温の安定効果や、日射熱の蓄熱による暖房負荷削減効果が期待される。PCM を効果的に導入するには、設計時に PCM 導入効果を適切に見積もることのできるシミュレーションを実施する必要がある。

#### 1.2 履歴現象 (ヒステリシス) とは

建物の室温や暖冷房負荷のシミュレーションの際に使用する、建材の代表的な物性値として、比熱  $[J/(g \cdot K)]$  を容積あたりに変換した容積比熱  $[J/(m^3 \cdot K)]$  が用いられる。比熱は、一般的な材料では、通常、一定値として扱われる。一方、PCM の場合は、

計算上、比熱の温度依存性を考慮した「見かけの比熱」として扱う場合が多い。相変化温度付近で、大きな比熱を有するものとして扱う。また、相変化温度付近で大量の熱を吸放熱するため、その温度付近でエンタルピーが大きく変化する。

既往研究において様々な見かけの比熱の測定方法が提案されており<sup>(1)</sup>、測定により結果の表現方法も異なる。例えば、昇温時であれば、徐々に PCM 試験体を加熱し、その際の温度と PCM へ流入する熱量を測定し、 $1^\circ\text{C}$  刻みの温度と比熱の関係の結果を得る方法がある<sup>(2)</sup>。

PCM の見かけの比熱の測定結果は、一般に、昇温時と降温時で異なる。降温時よりも昇温時の相変化温度が高い PCM や、降温時に過冷却の生じる PCM もある。このように、PCM の挙動はそれまでの温度変動等の影響を受ける場合があり、履歴現象 (ヒステリシス) と呼ばれている。既往研究における建物のシミュレーションでは、ヒステリシスを考慮したものは、現時点では、比較的珍しいように思われる。

### 2. なぜ計算でヒステリシスを考慮すべきか

それでは、計算でヒステリシスを考慮しない場合に、どのような影響が生じるだろうか。ヒステリシスを考慮する必要性の確認のため、模型箱を用いた測定と、計算の比較結果を紹介する。詳細は、既発表<sup>(3)</sup>の通りである。

内法約 300mm 角の模型箱 (図 2) を恒温恒湿室内に設置して測定を実施した。一辺約 300mm のシート状の PCM 試験体 (厚 3mm) を、模型箱の床に設置した。恒温恒湿室の温度を 24 時間周期で変動させ (図 3)、その際の PCM の挙動の測定を行った。

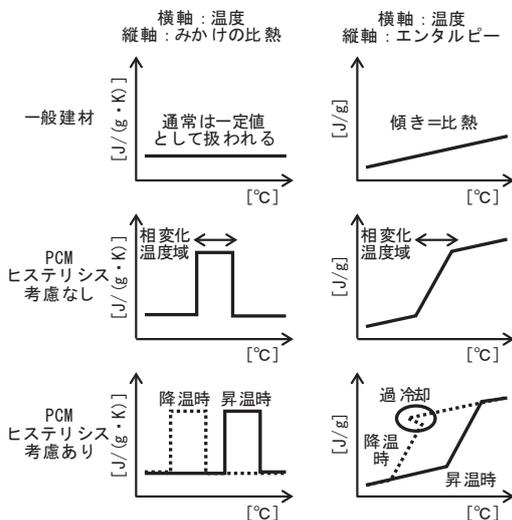


図 1 材料の温度と比熱、エンタルピーの関係

\* 東京大学 特任研究員

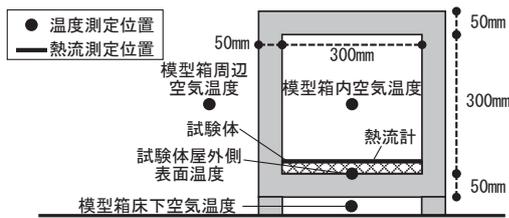


図2 模型箱の断面および測定点

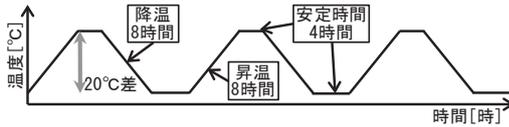


図3 境界温度条件

模型箱を用いた測定結果を、計算で再現することを試みるが、この際、PCMの潜熱量や相変化温度範囲の入力値を調整した。

対象のPCMは、昇温時の見かけの比熱のピークは単数で、降温時のピークは複数存在する(図4)。周期的な温度変動を与える測定で、PCMの温度変動範囲から外れるピークがある場合、熱容量の過大評価を防ぐためには、計算に入力する潜熱量から温度変動範囲外のピークの潜熱量を除外すべきであると考えられる。ここでは、温度変動範囲外のピークの潜熱量を潜熱量入力値に含める場合と含めない場合の両方で計算を行い、測定結果と比較する。

また、昇温時の相変化温度範囲と比較し、降温時の高温側ピークの相変化温度範囲は低めの値を示す。計算では、相変化温度範囲を、昇温時の見かけの比熱の測定結果をもとに設定した場合と、降温時の見かけの比熱の測定結果の高温側ピークをもとに設定した場合の両方で計算を行い、測定結果と比較する。

図5～7に、測定結果と計算結果の比較を示す。各図の上段が温度、下段が熱流密度を示す。左列は1周期分の変動を示し、右列は降温時の相変化時間帯付近について拡大して示したものである。計算では、模型箱周辺の空気温度を境界温度として入力し、模型箱内の温度や熱流を計算している。ここでは、模型箱内の空気温度と、PCM試験体を設置した床表面の熱流密度について、測定と計算を比較し、計算で測定結果を再現できるか確認する。

図5に、降温時の低温側ピーク潜熱量を含めて潜

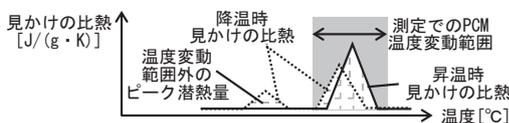


図4 PCMの潜熱量と温度変動範囲のイメージ

熱量を設定した計算結果を示す。降温時の模型箱内空気温度の変動が、測定に対して計算で多少遅れ、高めに算出される。周期的な測定での温度変動範囲外のピークの潜熱量も考慮しており、蓄熱性能を過大に評価していると考えられる。

図6に、降温時の低温側ピーク潜熱量を除き、高温側ピーク潜熱量のみ考慮した計算結果を示す。相変化に伴い、降温時の模型箱内空気温度が一時的に安定するが、その終了のタイミングの再現性が、潜熱量を適切に設定することにより向上している。

一方、降温時の模型箱内空気温度が一時的に安定している時間帯の空気温度が、測定に対して計算で高くなっている。降温時の計算に、昇温時の見かけの比熱の測定結果をもとに設定した相変化温度範囲を使用していることが影響していると推察される。

図7に、降温時の見かけの比熱測定結果をもとに

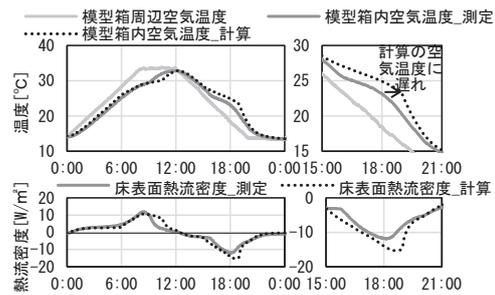


図5 測定と計算の比較(低温側ピーク潜熱量を含む、昇温時ピーク)

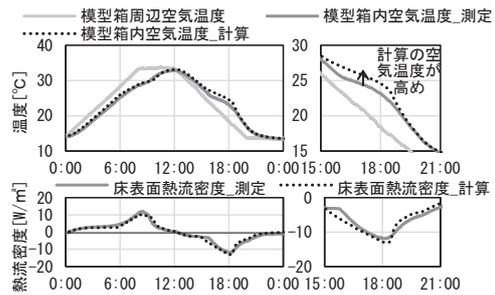


図6 測定と計算の比較(低温側ピーク潜熱量を含まない、昇温時ピーク)

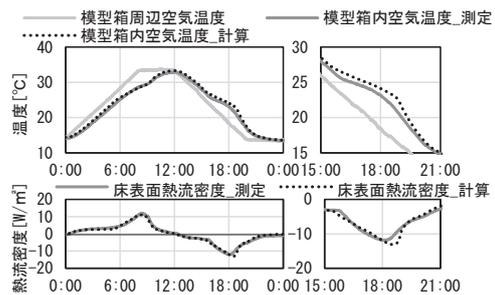


図7 測定と計算の比較(低温側ピーク潜熱量を含まない、降温時ピーク)

相変化温度範囲を設定した計算結果を示す。図6と比較して、降温時の模型箱内空気温度の再現性が向上しており、昇温時と降温時の相変化温度の差を考慮すべきであると確認される。

以上のように、昇温時と降温時の相変化温度の差を考慮することで、より高い精度で測定結果を再現できるようになる。即ち、計算においてヒステリシスを考慮すべきであり、考慮しない場合には蓄熱性能や実現温度を不適切に評価してしまう懸念がある。

ただし、一般的な自然室温計算や熱負荷計算ではPCM温度変動は計算の結果として得られるものであり、図4のように事前にどのピークがPCM温度変動範囲に含まれるかの把握は出来ない。本来は、昇温時と降温時の見かけの比熱曲線をそれぞれ計算に入力し、温度変動に応じて比熱曲線の切り替えを行うべきである。

また、この結果は、模型箱を用いた測定結果であり、室温の予測結果への影響度合いを示すものではない。今後、実物大の実験棟や住宅での比較検証を実施する必要がある。

### 3. ヒステリシスを考慮した計算に関する既往研究

見かけの比熱の測定は、通常、完全に相変化温度域を跨ぐように測定する。降温時の見かけの比熱であれば、十分に高い温度から測定を開始し、十分に低い温度まで、PCM温度を低下させる。一方、ヒステリシスを考慮した計算で問題となるのは、例えば、温度が降下している途中で、完全に相変化を終える前に、昇温に転じるというような場合である。中途半端な温度変動と言った方がわかりやすいかもしれないが、ここでは、仮に、複雑な温度変動と呼ぶこととする。

複雑な温度変動をする場合の計算を可能とする、ヒステリシスを考慮した計算方法の提案は、海外の文献に多く見られる。例えば、Roseら<sup>(4)</sup>や、Bonyら<sup>(5)</sup>の研究では、昇温時と降温時の見かけの比熱曲線の間を移行するモデルが提案されている。Chandrasekharanら<sup>(6)</sup>の研究では、Bonyら<sup>(5)</sup>の研究の昇温時と降温時の見かけの比熱曲線の間を移行するモデルと、移行は生じず一曲線上を移動するモデルが対比されている。Barzらの研究<sup>(7,8)</sup>では、昇温時と降温時の見かけの比熱曲線の間で昇温や降温に応じた曲線を描くモデルが提案されている。Delcroixら<sup>(9)</sup>の研究では、測定でのPCMの挙動

を再現するよう、温度とエンタルピーの関係を表す直線が最適化されている。また、Bonyら<sup>(5)</sup>の研究では、過冷却との組み合わせも扱っており、過冷却解除前後でエンタルピーが一致するよう、降温時の曲線上に移動するモデルである。Delcroixら<sup>(10)</sup>の研究では、過冷却についてより詳細に扱うモデルが提案されている。後述の図10中PCM③で見られるような、過冷却解除時に温度上昇とエンタルピー低下が同時に生じる現象についてもモデル化されている。

このように、既往研究では、様々なモデルが提案されている。中には、測定により把握された実在のPCMの挙動をもとに提案されたモデルもあるが、そうではないものも含まれる。モデルは、実在のPCMの挙動を反映した、物理的に意味のあるものが望ましいと考えられる。

### 4. 測定によるヒステリシスの把握

ここでは、測定により把握したPCMの挙動を紹介する。複数種類のPCMの測定を行い、PCM種類に応じてヒステリシスのモデル化を行うべきであることを確認する。詳細は、既発表<sup>(11,12)</sup>の通りである。

測定対象としたPCMは3種類である。PCMには様々な種類のものが存在するが、ここでは有機系の中で代表的なパラフィン（PCM①、②）と、無機系（PCM③）を対象とする。

測定には、図8左に示すペルティエ装置を用いる。熱板を温度制御の対象として温度変動を与え、その

表1 測定対象のPCM

呼称	主成分	ゲル化剤添加	過冷却防止剤添加	実装形態	備考
PCM①	パラフィン（単体）	あり	なし		見かけの比熱ピークが単数
PCM②	パラフィン（2種類の混合物）	あり	なし	フィルムパック封入	降温時の見かけの比熱ピークが複数
PCM③	硫酸ナトリウム十水和物	あり	あり		顕著な過冷却が生じる

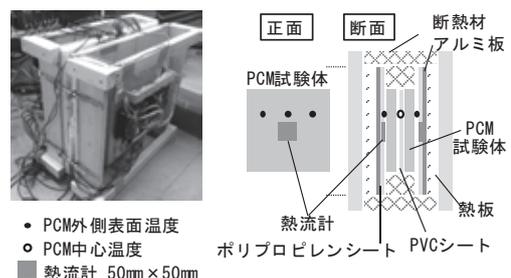


図8 ペルティエ装置と測定点・断面構成の例

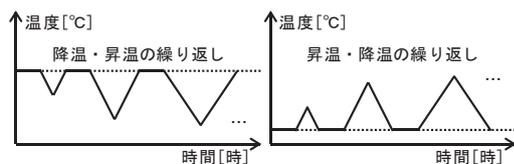


図9 熱板温度制御のイメージ

際の温度および熱流密度の変動の測定を行っている。温度は、熱板に近い位置のPCM「外側表面温度」に加え、2枚重ねた試験体間の温度（「中心温度」）を測定している。熱流密度は、PCMに流入／流出する熱を把握するため、PCMと熱板の間で測定を行っている。

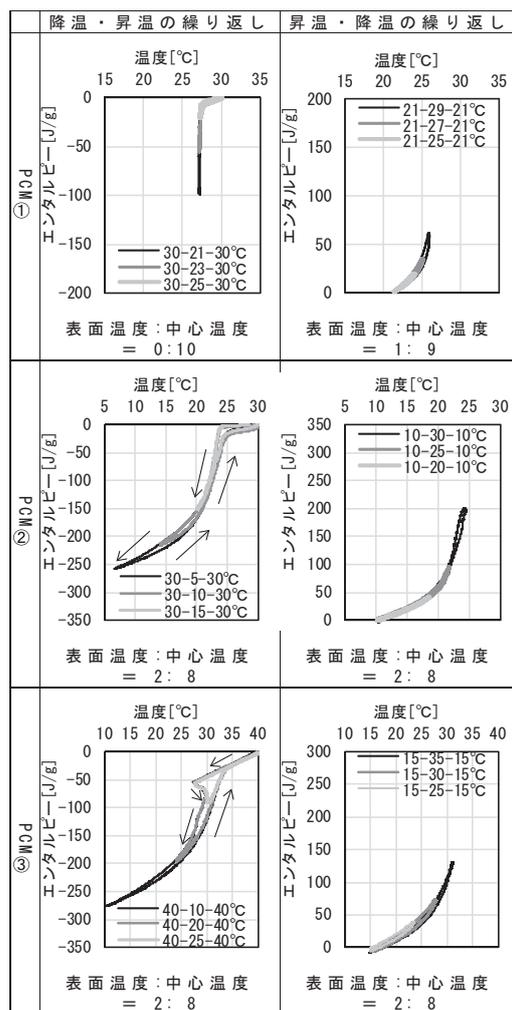
熱板の温度制御について、図9に示すような変動を与える。降温・昇温の繰り返しでは、温度が降温時に相変化が完了する前に昇温に転じるというように、複雑な温度変動を与え、その際のPCMの挙動を確認する。

測定結果を、図10に示す。縦軸のエンタルピーは、測定開始時点を基準とし、ある時刻までにPCMに流入／流出した熱流の積算値である。横軸の温度は、その時刻のPCMの温度を表す。即ち、図10は、ある温度におけるエンタルピーを表す。横軸の温度は、詳細は割愛するが、PCMの外側表面温度と中心温度の重み付け平均温度である。凡例は、例えば、PCM①の降温・昇温の繰り返しでは、30℃→25℃→30℃と熱板温度変動を与えたサイクル、30℃→23℃→30℃のサイクル、30℃→21℃→30℃のサイクルを示す。

PCM①は、昇温時の見かけの比熱測定と降温時の見かけの比熱測定で、非常に近い温度で相変化が生じていた。そのため、ヒステリシスを考慮せず、昇温時と降下時で共通の見かけの比熱曲線を計算で用いることで、その挙動が再現可能であると考えられる。

PCM②では、降温時に、23℃付近で大きなエンタルピー変化が生じているが、その後昇温に転じた際に、降温時よりも多少高い温度でエンタルピー変化が生じている。また、10～15℃付近でも、降温時と、その後の昇温時で、異なるエンタルピー曲線を示し、同じエンタルピーでも昇温時の方がやや高い温度を示す。この傾向を計算で再現できるようモデル化を行えば、昇温時の見かけの比熱のみを用いて計算を行う場合等と比較し、計算精度が向上することが期待される。

PCM③は、降温時に過冷却が生じ、28℃付近で過冷却が解除されると、一旦30℃程度まで温度が



※表面温度：中心温度は、PCMの外側表面平均温度と中心温度の重み付けにより横軸の温度を求める際の重みを表す。  
※凡例は、1サイクルでの熱板温度制御の入力の最低温度と最高温度を表す。

図10 測定結果

上昇する挙動が見られる。また、過冷却解除後に昇温に転じた際、降温時よりも多少高い温度で相変化が生じていることが確認される。

以上のように、PCMの種類により、挙動が異なり、種類に応じたヒステリシスのモデル化が必要であることが確認される。

ここで測定結果を示した3種類のPCMは多くの種類があるPCMのうち一部の代表的なものであり、今後、より多くの種類のPCMでの検討や、挙動を再現するモデルの検討が必要である。

## 5. まとめ

本稿では、PCMのヒステリシスを考慮した計算について紹介した。ヒステリシスの計算モデルに関しては、未だ研究途上であると認識している。将来的なモデルの確立、実物大の住宅や実験棟での検証、

住宅設計での活用が望まれる。

## 6. 謝辞

模型箱を用いた測定は蓄熱建材コンソーシアム（現一般社団法人日本潜熱蓄熱建材協会）にて、ペルティエ装置を用いた測定は建材試験センター中央試験所にて実施されたものである。研究にあたり、両団体に多大なご協力を頂いた。ここに記して感謝の意を表する。

## 7. 参考文献

- 1) Luisa F. Cabeza et al.: Unconventional experimental technologies available for phase change materials (PCM) characterization. Part 1. Thermophysical properties, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 43, pp. 1399-1414, 2015
- 2) JSTM O 6101, 2018. 3
- 3) 芹川真緒ら：模型箱を用いた潜熱蓄熱建材の測定と計算での熱的挙動の再現，日本建築学会技術報告集，第25巻，第60号，pp. 741-746, 2019. 6
- 4) Jørgen Rose et al: Numerical method for calculating latent heat storage in constructions containing phase change material, International IBPSA Conference, Building Simulation 2009, pp. 400-407, 2009
- 5) Jacques Bony et al.: Numerical model and experimental validation of heat storage with phase change materials, Energy and Buildings, 39, pp. 1065-1072, 2007
- 6) Ramprasad Chandrasekharan et al.: An enhanced simulation model for building envelopes with phase change materials, ASHRAE Transactions, Vol. 119, Issue 2, pp. 1-10, 2013
- 7) Tilman Barz et al.: Modeling hysteresis in the phase transition of industrial-grade solid/liquid PCM for thermal energy storages, International Journal of Heat and Mass Transfer, 127, pp. 701-713, 2018
- 8) Tilman Barz et al.: Phenomenological modelling of phase transitions with hysteresis in solid/liquid PCM, Journal of Building Performance Simulation, Vol. 12, No. 6, pp. 770-788, 2019
- 9) Benoit Delcroix et al.: Thermal behavior mapping of a phase change material between the heating and cooling enthalpy-temperature curves, Energy Procedia, 78, pp. 225-230, 2015
- 10) Benoit Delcroix et al.: Development and numerical validation of a new model for walls with phase change materials implemented in TRNSYS, Journal of Building Performance Simulation, Volume 10, No. 4, pp.422-437, 2017
- 11) 芹川真緒ら：潜熱蓄熱材の熱特性の測定法および熱的挙動の計算法に関する研究，日本建築学会環境系論文集，第82巻，第740号，pp.853-862, 2017. 10
- 12) 芹川真緒ら：昇温時と降温時で挙動の異なるPCMを対象とした計算による相変化挙動の再現，日本建築学会環境系論文集，第83巻，第754号，pp.975-985, 2018. 12

### 著者略歴



東京大学大学院工学系研究科建築学専攻博士課程修了。博士（工学）。修士課程修了後、公務員を経て、現職のコンサルタント業務に従事。社会人博士として大学に在籍し、PCMを主題とした学位論文を執筆。2019年1月より同大学特任研究員兼任。