

■ 報 文 ■

CaCl₂·6H₂O 単独系潜熱蓄熱材の相変化安定性改良Improvement of Phase Change Stability of CaCl₂·6H₂O as a Latent Heat Storage Material

木 村 寛*・甲 斐 潤二郎**

Hiroshi Kimura Junjiro Kai

1. 緒 言

固相—液相の相変化にともなう潜熱の出入りを利用して蓄熱—放熱を行なう、いわゆる潜熱蓄熱材の研究開発が国内外で行なわれている。比較的低温度域での候補材料として多くの水化物があげられており¹⁾、CaCl₂·6H₂O(融点29.8°C, 融解熱41~43cal/g(172~180KJ/KG)²⁾もそのひとつである。

潜熱蓄熱材が実用化されるためには、融解—凝固の相変化が安定して行なわれることが必須の要件となるが、他の多くの水化物と同様に、CaCl₂·6H₂Oも過冷却と相分離の問題をかかえており、その解決が実用化のためのポイントとなっている。

CaCl₂·6H₂Oの過冷却を防止するための核生成材についてはいくつかの提案があり、また、相分離(4水塩の晶出)防止のために、材料自体を改質する方向での研究も報告されている。われわれも核生成材の開発のほかに、NaClの添加による核生成促進効果や、4水塩晶出防止に対する過剰水分量の効果などの研究を行ってきた³⁾。しかしながら、核生成材の作用機構や4水塩晶出防止についての本質的な検討は、まだ十分に行なわれてはいない。

ここでは、従来から行なってきた研究をふまえた上で、これらを一步進めた検討結果について報告したい。

2. 過冷却の性質に関する知見

核生成材(Nucleating agent)を加えないと、CaCl₂·6H₂Oは20°C以下まで容易に過冷却する。一般的には、融解時の加熱上限温度が高くなるほど過冷却が強くなる傾向にある。しかし、熱履歴と過冷却との関連性については十分に究明されていない。

CaCl₂·6H₂Oの過冷却について、溶融水化物および

飽和水溶液の水蒸気分圧を電気湿度計で測定することにより、われわれの研究室でこれまでに次の事柄を明らかにした。この物質の過冷却を特徴づけているのは溶融水化物中の水分子の挙動である。すなわち、固体中の水の化学ポテンシャルを μ_c とし、溶融水化物中のそれを μ_m とする時、それらの差 $\Delta\mu_{H_2O} = \mu_c - \mu_m$ をみると、融点以下で $\Delta\mu_{H_2O} > 0$ となることがわかった。これは、水分子にとっては溶融水化物中にある方が固体中にある時よりもエネルギー的に低い状態にあることを意味する。したがって、水分子は $\Delta\mu_{H_2O}$ 値(~100 cal/mol)に相当するエネルギー障壁をこえない限り結晶化できないわけであり、 $\Delta\mu_{H_2O}$ 値の大きさは核生成時のひとつの障壁とみなすことができる。融点以下で $\Delta\mu_{H_2O} > 0$ であり、同質の過冷却を示す水化物にはハイポ(Na₂S₂O₃·5H₂O)、NaCH₃COO·3H₂O およびCa(NO₃)₂·4H₂Oがある。芒硝(Na₂SO₄·10H₂O)およびNa₂HPO₄·12H₂Oは過冷却が破れやすく、 $\Delta\mu_{H_2O}$ 値が0に近いことから、これらはCaCl₂·6H₂Oなどとは異質な過冷却であると考えられる⁴⁾。

更に詳しく水分子の挙動を赤外吸収スペクトルからしらべた結果、溶融CaCl₂·6H₂O中では水分子の振動(OH伸縮、HOH変角、秤動(たてゆれ、よこゆれ))のうち、特に周囲環境の変化に敏感な秤動が固体結晶中よりも不活発となっていることを確認した。溶融ハイポや溶融NaCH₃COO·3H₂O中では、水分子の秤動のほかにS₂O₃⁻²やCH₃COO⁻¹基の変角振動の一部も不活発となっていて、水分子と強い相互作用をもっている⁵⁾。これらの結果は上記の $\Delta\mu_{H_2O} > 0$ の結果と対応するものと考えられる。

これらの事実から、CaCl₂·6H₂Oの相変化安定性の検討には、水分子の挙動が重要なかわりをもってくるとされる。

* 三菱電機中央研究所エネルギー研究部第3G

〒661 尼崎市塚口本町8-1-1

** 三菱電機中央研究所参事・理学博士

(註) 本研究会第2回研究発表会(58/4/25で講演)

原稿受付(59/3/26)

3. 実験方法

用いた薬品は工業用塩化カルシウム（徳山ソーダ，食添用，CaCl₂：75wt%以上）であり，水を加えて6水塩とした．なお比較のため，試薬級6水塩（半井化学）も用いた．試料の含水量は，150℃，3～6hの加熱減量を水分とみなす方法と，Ca含有量をEDTA滴定してCaCl₂量を算出し残量を水分とみなす方法とで分析したところ，両分析値が0.03mol H₂O/mol CaCl₂以内に一致した．

ヒートサイクル試験は次のように行なった．恒温槽（ヤマト科学，BL-31型）の水をガラス容器（内径100mmφ×1000mm）内に循環させ，試料は内径18mmφ×950mmのガラス管に入れて上記容器内に吊下げた．試験温度域は35～18℃で，1サイクル3h，1日8サイクルであり，融解時には試料を35℃に1h保ち，完全に融解したが，固化は18℃に冷却される途中で完了した．試料の温度変化は細いガラス管に入れた熱電対を試料管中に入れて記録した．

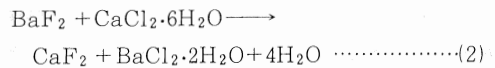
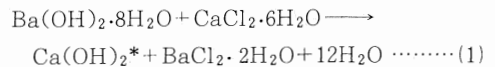
結晶成長速度の測定は，内径300μの毛細管中で約1万μを成長するに要した時間を顕微鏡（×20）で見ながら，ストップウォッチで測定した⁶⁾．

核生成材である各種バリウム塩のX線回折には島津製の回折装置（VD-1型）を用いた．

4. 核生成材の挙動

核生成材としては，多くのバリウム塩やストロンチ

ウム塩が特許出願されている．たとえば出願順に上げると⁷⁾，Ba(OH)₂とその8水塩；BaCO₃とBaF₂；BaS₂O₃とその1水塩；Ba(NO₃)₂；BaTiO₃，BaZrO₃などとBaHPO₄などである．これらのバリウム塩が（ストロンチウム塩も同等の効果をもつが記述を省略する）なぜCaCl₂・6H₂Oに対して核生成効果をもつか，その理由ないし機構は十分に解明されていない．よく知られた芒硝とその核生成材である硼砂（Na₂B₄O₇・10H₂O）との間には，結晶形，格子定数の一致⁸⁾のほかに，ナトリウムイオンをとりまく水分子の6配位8面体の連鎖構造の一致もみられている⁹⁾．しかし，CaCl₂・6H₂Oとこれらのバリウム塩との間には“結晶系，格子定数の一致”は成立しない¹⁰⁾．この事実からいえば，CaCl₂・6H₂Oに対する各種バリウム塩の核生成の原理は，芒硝に対する硼砂のそれと同一ではない．ここでは核生成機構の検討の過程で得られた核生成材の挙動について以下に述べる．これらのバリウム塩はCaCl₂・6H₂Oと室温，数日間で化学反応を生じることがわかった．たとえば，Ba(OH)₂・8H₂OやBaF₂はそれぞれ次式の反応をおこすようである．



これらのバリウム塩（2g）を溶融CaCl₂・6H₂O（15g）中に一週間（35℃）入れた後とり出し，X線回折を行な

*もし後述の反応(5)を生じるとすれば，更に水分が増加する．

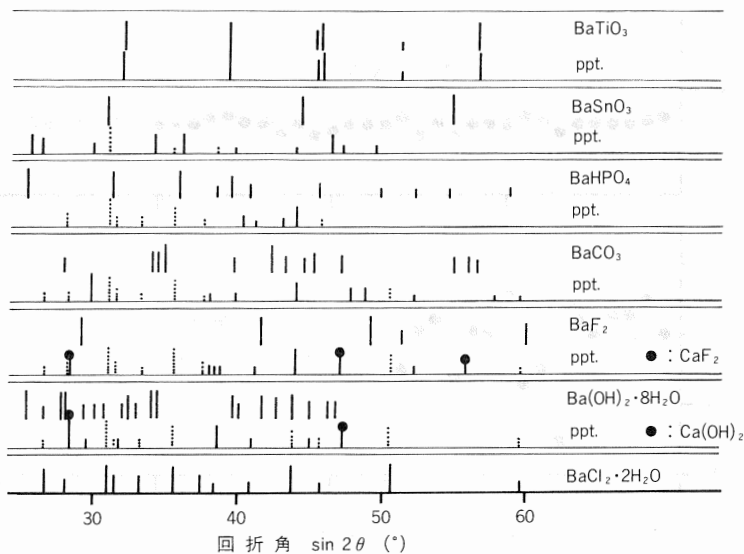


図-1 各種バリウム塩（核生成材）の反応前後のX線回折結果（ppt：反応生成物）

った結果を図-1に示した。各スペクトルの上段にもとの塩を、下段に反応生成物を示す。Ba(OH)₂·8H₂O, BaF₂, BaCO₃, BaHPO₄, BaSnO₃はBaCl₂·2H₂Oを生じることがわかる。しかし、BaTiO₃, BaZrO₃はこのような反応をしないようである。

反応後においても、これらの塩の核生成効果には差異がみられるので、反応の結果、共通して生じたBaCl₂·2H₂Oのみが独立して核生成に寄与しているとは考えにくい。まず、次の二つの効果が考えられる。

- i) 反応による水分量の増加は $\Delta\mu_{H_2O}$ 値を小さくし、過冷却を破れやすくする。したがって、同一モル量のBa(OH)₂·8H₂OとBaF₂とを用いた場合、水分量の増加は先の反応式より明らかなように、Ba(OH)₂·8H₂Oの方が三倍大きいので、前者を用いた方が過冷却しにくいであろう。また、後述するように、CaCl₂·6H₂Oの水分量はその相変化安定性に対して非常に微妙な効果を発揮することから、加えたバリウム塩の違いがその蓄熱材の実用性能をかなり左右するといえるかもしれない。
 - ii) 反応副生成物として析出するCaF₂などの微細なカルシウム塩も相変化のくり返しや核生成に対して、いくらかのポジティブな効果をもつ。
- いずれにしても、これらのバリウム塩の核生成機構の解明のためには、このような反応が生じることを考慮して検討を行なっていく必要がある。

5. 固化過程に対するNaClの効果

NaClを含む工業製品の塩化カルシウムを用いて、

その相変化安定性を追求してきたわれわれは、NaClが予想外の奇妙な性質をもつことを見出した。すなわち、NaClを0.2wt%以上含む試料では、一度固化させるとバリウム塩なしで固化をくり返し、しかもその固化開始温度はバリウム塩を核生成材として用いた時よりも数度高いという事実である。NaClを溶解させた試料とNaClを含まずBa(OH)₂·8H₂Oを核生成材として加えた試料のヒートサイクル試験結果を図-2に比較して示した。図中に固化開始温度の平均値に標準偏差を付して示したが、NaClを溶解させた試料は高い温度で、その上ばらつきも少なく固化を開始することがわかる。NaClを溶解させた試料では昇温上限40℃までこのような能力は温存されるが、50℃に加熱されるとこの能力は消滅する。しかしその後もう一度固化させると、再びこの能力は再生する。NaCl濃度の小さい試薬級試料(NaCl: 0.0012wt%)ではこのような能力はみられないが、NaClを添加するとみられるようになる。便宜上、われわれはこのような現象を“固化の記憶”と呼んでいる¹¹⁾。

NaClの効果は、たとえば水の蒸発熱を15%減少させる³⁾ほか、赤外吸収スペクトルの測定から、先に述べた溶融水化物中の不活発になった水分子の秤動を固体中の強さにまで活発化することが明らかになった。これは水分子に注目すれば、固体中とほぼ同じ強さの秤動を溶融水化物中でもつのであるから、定性的には溶融水化物中に固体ライクな構造が温存されるようになったとみなすことができる。NaClの効果をもっと詳しく知るため固体中の水分子の秤動をしらべてみると、

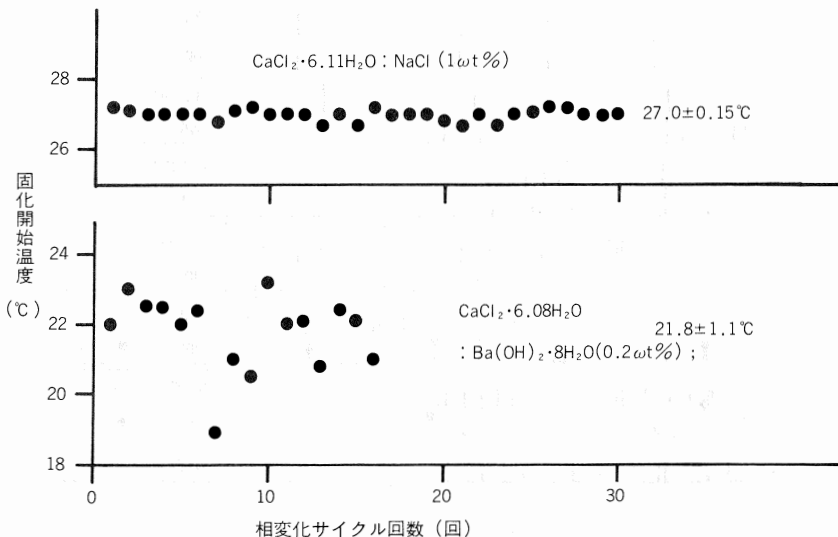


図-2 ヒートサイクル試験の結果

明らかにCl-HOH-Clの水分子の濃度がCl-HOH-Oの水分子の濃度に比べて、相対的に増加していることがわかった。NaClの添加が引きおこす溶融水化物中の水分子をとりまく周囲環境のこのような変化が、おそらく固化の記憶現象のミクロ的な一側面であろう。現時点では、固化の記憶の有無の状態変化を赤外吸収スペクトルから明確に把握することには成功していない。今後の究明がまたれる問題である。

一方、Laneらは相変化安定性向上の効果をもつものとして、KClの添加を提案している¹²⁾。赤外吸収スペクトルからしらべたかぎりでは、NaClと違って、KClは独自で顕著な効果をもっていない。たとえば溶融水化物中の水の秤動をNaClほど活発化しないだけでなく、水分子をとりまく周囲の力の定数を大きくし、過冷却傾向を助長する。それに反してNaClの効果は水の秤動を強くするだけで、力の定数を変えるのではなく、Undoped試料と全く同じ力の定数である。

加えたNaClやKClがCaCl₂·6H₂Oに与えるこのような影響は結晶成長速度からも把握することができると考え、その面からの検討を行なった。NaClあるいはKClを1.5mol%加えた試料の成長速度を縦軸に、また横軸には融点と恒温槽の水温との差(過冷却度)をとり、図-3に示した。過冷却度が増加するにつれて、すなわちΔTが5℃以上になると一様成長の領域になるが、この領域では三種試料に差はみられない。また、

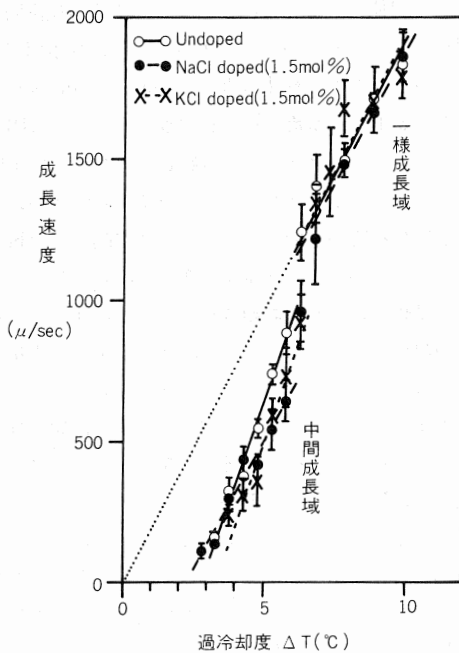
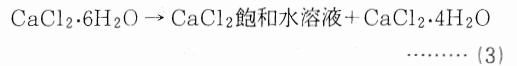


図-3 三種試料の結晶成長速度

融点近傍のラセン成長域(図-3には省略)でも顕著な差はみられなかった。しかし、その中間成長域での速度は示唆的である。この中間域の延長線が横軸と交差する過冷却度を求めてみると、それは小さい順にNaCl doped(ΔT = 2.3°C), Undoped(2.8°C), KCl doped(3.3°C)となる。このような結果は先に述べたNaClやKClの効果と強く関連していると思われるが、現時点ではこれ以上詳細な議論はできない。この点も今後の究明がまたれる問題である。

6. 4 水塩の晶出防止

図-4に示したCaCl₂-H₂Oの相図にみられるように、CaCl₂·6H₂Oの融点は調和融点ではなく包晶点であり、融解時、融点において少量の4水塩(α相)を生じる。すなわち、



平衡相図におけるこの関係から両者の割合を求めると、飽和水溶液95%、4水塩5%となる。しかし温度を上げていくと、この4水塩は32°C付近で飽和水溶液中に溶解し、均一水溶液となる¹³⁾。

もし凝固時に、毎回4水塩が生じる(4水塩が過冷却しない)とすれば、4水塩の晶出防止は6水塩組成のままでは解決不可能な課題であることになる。先にあげたハイポ、NaCH₃COO·3H₂O、Na₂HPO₄·12H₂Oの融点は包晶点であり、これら水化物の蓄熱材としての実用化においても、やはりCaCl₂·6H₂Oにおける4水塩晶出防止と同質の問題をかかえているといえる。凝固時にも包晶反応が不可避であるならば、Stunićらが解析したように¹⁴⁾、相変化のくり返しにつれてCaCl₂·6H₂O成分が“真の相変化くり返し係数”(6水塩成分が1回の相変化サイクルの後に6水塩に戻る率)にしたがって減少を続けるので、なんらかの対策を講じないと、蓄熱材としての実用化が不可能であるという結論がえられる。単純に言えば、上記の係数をa(0 < a < 1)とする時、6水塩成分はn回の相変化サイクル後にaⁿに減少する(ただし、実際にはaはサイクル回数とともに変化する)。

これら融点が包晶点である水化物においては、その包晶点組成が水化物の組成からどの程度ずれているかによって、上記の問題に対する実用的解決手段が異なってくる。さいわい、CaCl₂·6H₂Oの場合にはそのずれが小さいので、水分を添加して包晶点を回避するか、添加物を混入して包晶点を調和融点に変えるとか

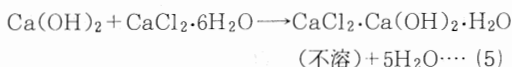
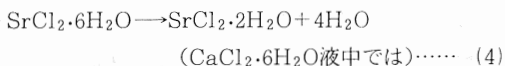
の可能性が残されている。CaCl₂·6H₂Oの包晶点組成はCaCl₂·6.14H₂O(CaCl₂: 50.1wt%)である¹³⁾。

包晶点組成よりも水分過剰なCaCl₂·6.3H₂Oを85mmφ×180mmの横置容器に入れてヒートサイクル試験をしたBajnoczyとZöldは、相変化8回(最高温度40℃以下)で二液相がみられたと報告している¹⁵⁾。

一方、包晶点組成よりも水分が少ないCaCl₂·6.11H₂O¹⁶⁾をヒートサイクル試験したわれわれの実験でも、数回の相変化後、二液相に分離するのを確認した。上部の液はCaCl₂·7.00H₂Oであり、下部の液はCaCl₂·6.02H₂Oであった。しかし、メーカー不詳のCaCl₂·6.14H₂Oを用いた時には、同一試験条件下で、下部の液がCaCl₂·5.89H₂Oになったことがあった。

過剰水分の添加により4水塩が晶出しにくくなるのは事実であるが、このような二液相への分離があるので、この手段だけで4水塩の晶出防止が可能であるかどうかについては今のところ不明である。

包晶点組成を調和融点に変えることについては、CarlssonらはSrCl₂·6H₂O, Ca(OH)₂, NaClなどを添加して、包晶点組成がどれだけ6水塩組成に近づくかを検討し、SrCl₂·6H₂OとCa(OH)₂の添加は有望であるが、NaClは逆効果をもつとした¹⁷⁾。Laneによってこの実験におけるこれらの添加物の効果は次の二式、すなわち、



による水分の増加から説明できるとの批判を受けた¹⁸⁾のであるが、包晶点組成を6水塩組成に一致させて4水塩の晶出防止を図ろうとする考え方自体は正統的であり、正しいように思われる。

これらの結果をふまえて4水塩晶出防止に関する検討を進めるうちに、4水塩の晶出は次のような本質的問題を内蔵しているように思われたので、それに関して実験を行なった。図-4にはCaCl₂-水系相図の一部を示したが¹⁹⁾、6水塩の融点以下において、4水塩の液相線の延長線がもつ意味は重要である。すなわち、過冷却した融液においてもし先に4水塩が生じると、それと平衡する液相組成はこの延長線上にくるという意味において、この延長線は実在性をもっている。含水量を変えた試料を数種作成し、その中に4水塩(α相)の結晶片を投入し、これが成長あるいは溶解する温度域を確認したところ、図-4に書き入れたとおりで

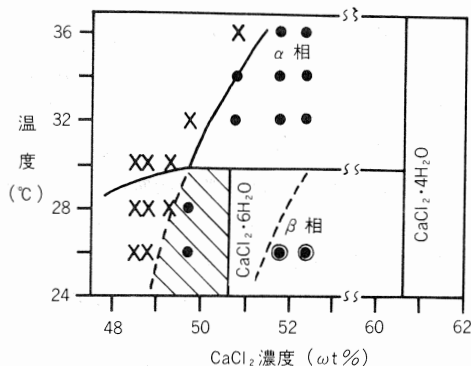


図-4 CaCl₂-H₂O相図(一部)

あった(●印は成長, (●)印はβ相の自然成長), ×印は溶解). 4水塩にはα, β, r相があり, それらの融点は45, 41, 39℃であるが²⁰⁾, 高CaCl₂濃度になるほど低融点の結晶相が成長しやすくなる. 同様な結果はハイポでも得られている²¹⁾. これより, 4水塩が生じるのは6水塩の融点が生じる包晶点であるためというよりは, むしろCaCl₂-H₂O系における特徴であると考えの方が自然であろう. 4水塩もまた過冷却するとすれば(現実にそうである), 図-4中の斜線濃度域の液体は6水塩と4水塩(α相)の両相を晶出させる能力をもち, そこでは4水塩の核生成と6水塩の核生成とが競合するのであるといえる. この意味からいえば, 包晶点を調和融点に変える試みは, 4水塩の晶出防止に対するひとつの可能性を与えるにすぎない. 4水塩晶出防止の可能性を与える他の二つの事項として, 6水塩の核生成促進と4水塩の核生成遅延とがある. 先に述べたNaClの効果は6水塩の核生成促進であることは明白であろう. それではどのような物質が4水塩の核生成を遅延させるか? それは単一物質により可能か, それとも複数物質が必要か? このような問題も今後究明される必要がある. 含水量を変えた試料のヒートサイクル試験では, 6水塩組成以下のものに4水塩(α相)の晶出がみられたが, 6水塩組成以上の含水量のものには4水塩の晶出がみられなかったことからいえば, 過剰水分の添加がこれに寄与するように思われる. しかし, 共存する不純物の種類と量とのかかわりが, 今後十分に検討される必要がある.

図-2に示したNaClを含むわれわれの試料では, 2000回相変化をくり返しても4水塩の晶出がみられなかったし, また28~29℃に数日間保持しても6水塩結晶だけを生じることが確認されている.

7. 結 論

以上、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の相変化安定性の改良について、いくつかの角度から研究した結果を報告した。結論として次の三点が明らかとなった。

- (1) 従来から核生成材として提案されてきた各種バリウム塩の多くは、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 融液内においてこれと反応し、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および難溶性のカルシウム塩を生成する。
- (2) NaCl の添加は6水塩の核生成促進の効果をもつ上に、6水塩の結晶成長速度の面からも有利である。
- (3) 過冷却融液には、6水塩結晶だけでなく、4水塩結晶(α 相)をも晶出させる能力がある。したがって、4水塩の晶出防止には、6水塩の核生成促進と、4水塩の核生成遅延の手段が重要となる。

(3)項の結果から、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の相変化安定性改良の課題においては、核生成と相分離の問題をより密着させて検討していく必要があることがわかる。これまでに報告されてきた核生成材の作用機構を解明するためには、(1)項の結果をふまえた立場での検討が必要であるとともに、(2)項で述べた NaCl の効果があるので、少なくともその影響を排除した上での実験が要請される。

これらの問題には今なお多くの未解明な課題が残されているが、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 単独系の潜熱蓄熱材としての実用化の立場からいえば、基本的諸問題は解決のめどがついた段階にあるといえるであろう。

文 献

- 1) A. Abhat, *Solar Energy*, Vol.30(1983) 313.
- 2) G. A. Lane, *Int. J. Ambient Energy*, Vol.1 (1980) 155.
- 3) H. Kimura & J. Kai, *Solar Energy* (印刷中) (1984).
- 4) H. Kimura, *Ind. & Eng. Chem. Fundam.*, Vol.19(1980) 251.
- 5) 木村寛, 狩野野, 日本結晶成長学会誌 Vol. 10 (1983) 114 (NCCG-15予稿). *Ind. & Eng. Chem. Fundam.* 投稿中.
- 6) 木村寛, *ibid.*, Vol.10 (1983) 115 (NCCG-15予稿).
- 7) 石原平吾, 野々垣三郎, 特公昭53-9596; J. シュレーデル, K.ガヴロン, 特開昭54-40290; 西崎倫義, 他 特開昭55-84386, -142080; 木村寛, 甲斐潤二郎, 特開昭56-008483, -008484.
- 8) M. Telkes, *Ind. & Eng. Chem.*, Vol.44 (1952) 1308.
- 9) H. A. Levy & G. C. Lisensky, *Acta Cryst.*, Vol. B34 (1978) 3502.
- 10) 木村寛, 日本結晶成長学会誌, Vol.7 (1980) 215.
- 11) 木村寛, 甲斐潤二郎, アメリカ特許 4,392,971 (1983), 特開昭57-95597, 57-185377.
- 12) G. A. Lane, H. E. Rossow, 特開昭57-170977.
- 13) Landolt-Börnstein, II-2b, *Lösungsgleichgewichte*, p.3-69. Springer Verlag, Berlin (1962).
- 14) Z. Stunić et al., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol.32 (1982) 393.
- 15) G. Bajnoczy & A. Zöld, *Appl. Energy*, Vol.10 (1982) 97.
- 16) 木村寛, 甲斐潤二郎, アメリカ特許 4,397,752 (1983), 特開昭57-38879.
- 17) B. Carlsson et al., *Solar Energy*, Vol.23 (1979) 343.
- 18) G. A. Lane, *ibid.*, Vol.27 (1981) 73.
- 19) B. Bergthorsson, *Acta Chem. Scand.*, Vol.26 (1972) 1292.
- 20) A. I. Shepelev, *Trudy Inst. Khim.*, Akad. Nauk SSSR, No. 8 (1957) 67.
- 21) 成田勝彦, 他, 第15回熱測定討論会予稿集 (1976) 6頁.

