

■ 報 文 ■

酢酸ナトリウム三水塩の核生成に関する研究(1)

—核生成剤による核生成—

Studies on Nucleation of Sodium Acetate Trihydrate (1)
Nucleation Catalyzed by Nucleating Agents森 元 和 男*・片 貝 信 義*・千 田 孝 之**
Kazuo Morimoto Nobuyoshi Katakai Takayuki Senda

1. 緒 言

太陽熱や廃熱の利用，電力ピークのカットなど，熱供給と熱需要の時間的なずれの調整を行い，効率的な熱エネルギーの利用を図る上で蓄熱技術は不可欠なものである。なかでも物質の相変化に伴う潜熱の出入りを利用する潜熱蓄熱は，高い蓄熱密度や一定温度作動といった利点が考えられるため，効率の良い蓄熱方法として注目されている¹⁾。潜熱蓄熱材に要求される第一の条件は，融点が所望の温度域にあり体積あたりの融解熱が大きいことである。酢酸ナトリウム三水塩 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) は融点が 58°C で融解熱が約 350 J/cm^3 と大きく，安全性や価格の面でも比較的問題が少ないため，給湯用や暖房用の潜熱蓄熱材として優れた化合物である²⁾。

ところが $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は，他の一般的な水化物系潜熱蓄熱材の場合と同様に著しい過冷却を示すため，蓄熱材として使用するためには確実な過冷却防止対策が必須である。過冷却防止法としては核生成剤の添加が一般的である。しかし水化物系潜熱蓄熱材の過冷却と核生成に関わる問題は，実用化の上で重要であり，また化学的にも興味深い現象を含んでいるものの十分な検討がなされていない³⁾。本報では， $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を蓄熱材として実用化するための基礎研究として行った核生成剤の検索とその作用特性に関する検討結果について報告する。

2. 実験方法

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は試薬一級（和光純薬）をそのまま用いた。また核生成剤として添加した化合物

* 日立化成工業(株) 下館研究所

〒 308 茨城県下館市小川 1500

** 日立化成工業(株) 下館研究所主任研究員

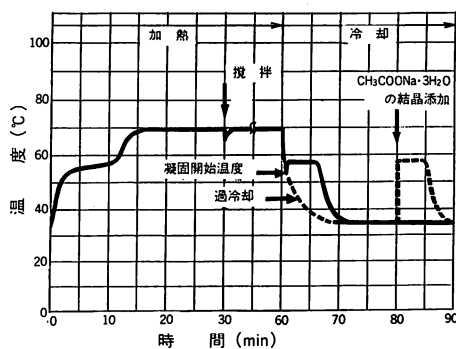


図-1 温度特性

も試薬特級または一級（和光純薬，関東化学）のものをそのまま用いた。

添加した化合物の過冷却防止効果の判定は以下の方法により行った。ガラス製試験管（内径16mm，長さ180mm）に $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と核生成剤の混合物を20g 入れ，試料中央部にステンレス管で保護した熱電対（CC）を挿入し，上端をシリコン栓で封じた。恒温水槽（加熱用 $70\sim 85^\circ\text{C}$ ，冷却用 $20\sim 50^\circ\text{C}$ ）を使用して試料の加熱と冷却を繰り返す，融解・凝固の挙動を観察するとともに試料中央部の温度変化を記録した。なお核生成剤が機能せずに過冷却した試料については，その都度 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶を微量投入して凝固させ，熱サイクルを繰り返した。この実験系での温度特性の一例を図-1に示す。

核生成剤の長期熱サイクル試験ではポリプロピレン製試験管（内径18mm，長さ140mm）を使用し，上記の方法により試料中央部の温度変化を測定した。加熱と冷却には冷熱衝撃試験器（田中化学機械製造所）を使用した。これは 20°C と 70°C の恒温室の間を試験

(註) 本研究会第4回研究発表会(60/4/27)にて講演

原稿受理(61/6/27)

管をのせた試料カゴが上下するもので、加熱及び冷却時間は各々3.5時間、1.5時間とした。

融点や融解熱等の熱物性値は示差走査熱量計(DSC, 島津製作所)により測定した。試料は以下の方法で調製したものをを用いた。試験管に $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と核生成剤の混合物を20g入れ、70°Cで融解した後冷却して凝固させ、凝固物を約20時間20°Cに保った。その後試験管を割って凝固物を取り出し、乳鉢を用いて均一に粉碎した後A ℓ 製シールセルに封入して熱分析用の試料とした。

凝固速度の測定には、透明アクリル管(内径9mm)の内壁面に100mm隔てて二対の熱電対を固定した測定管を用いた。管内に $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の融液(70°C)を入れ、恒温水槽内で所定の温度まで過冷却させた後、 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶を微量投入して上部より凝固を開始させた。凝固面の熱電対固定部の通過は急激な温度上昇により検知でき、二対の固定部における温度上昇までの時間差から凝固速度を算出した。

3. 実験の結果と検討

3.1 核生成剤の検索

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の核生成剤として作用することを確認した化合物を表1に示す。加熱温度70°C、冷却温度35°Cの熱サイクルを6~7回繰り返し、添加した化合物の核生成能を判定した結果である。

少なくとも20種以上の化合物が核生成能を示すことが分かった。なお Na_2HPO_4 ⁵⁾、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ⁶⁾、 K_2SO_4 ⁷⁾、 KBrO_3 ⁷⁾等は、すでに核生成剤として作用することが報告されている化合物である。これらの化合物に共通する特徴はあまり見られないが、比較的水に溶けやすい化合物に核生成能を示すものが多い。 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶系は単斜であるが⁸⁾、これらの化合物の結晶系は必ずしも単斜に限られてはいない。結晶構造の一致という外面的な条件は、核生成剤としての必要条件ではないようである⁹⁾。

3.2 核生成剤の活性化

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に表1に示した化合物を添加しても、実はそのままでは確実な過冷却防止効果が認められるわけではない。核生成剤としての確実な機能を持たせるためには、一種の活性化処理が必要である。すなわち $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と核生成剤の混合物を70°Cで融解した後冷却した場合、0°Cまで冷却しても第一回目の冷却時には核生成が見られず、融液は過

表1 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の核生成剤

化合物	添加量		結晶系 ⁴⁾	溶解性 ⁴⁾	備考 ⁴⁾
	5%	1%			
K_2HPO_4	○	○			分
KH_2PO_4	○	○	正方		
Na_2HPO_4	○	○		可	分: 240
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	○	○	単斜斜方		[34.6], -5H ₂ O:35.1
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	○	○	斜方		[60]
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	○	○	単斜	溶, 易	-H ₂ O:93.8
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	△	△	単斜		-NH ₃ :155
Li_2CO_3	○	○	単斜	溶	[618] 分
Na_2CO_3	○	○		溶, 易	[851] 分
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	○	○	斜方	易	-H ₂ O:100
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	○	○	単斜	易	-3H ₂ O:32, -9H ₂ O:35
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	△	-	単斜	易	[86]
KCl	○	○	等軸	溶	[776]
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	○	-	単斜	易	分: 118
NaCl	○	○	等軸	易	[800.4]
NH_4Cl	△	△	等軸	溶	
$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	○	○	単斜	微	分: 260, -H ₂ O:170
KBrO_3	○	○	三方	溶	分: 370
KIO_3	○	○	単斜	可, 溶	[560]
K_2SO_4	○	△	斜方	可, 溶	[1069]
Na_2SO_3	△	-	六方	可, 溶	分
$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	○	○	単斜	溶, 易	-7H ₂ O:150
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	○	△	正方	微, 易	

○確実, △不確実, 加熱70°C, 冷却35°C
溶解性(溶媒:水), ∞>易>溶>可>微>難>不
「 」融点, 分; 分解, 数字は温度を示す

冷却したままである。この状態の融液に $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶を微量投入することにより過冷却を破り混合物を一度凝固させると、それ以降の熱サイクルにおける冷却時には、試験管底部に沈殿している核生成剤の周辺から $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の樹枝状結晶の成長が見られるようになる。

3.3 過冷却防止効果の安定性

図-2は $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に核生成剤を各々1%添加した後上述の活性化処理を行った試料について、核生成剤の効果の安定性を調べた結果である。加熱温度を70°C、冷却温度を20°Cとした場合の試料中央部での凝固開始温度を縦軸に示した。 Na_2CO_3 や $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を添加した試料では55~56°Cまで冷却された時点で、また Li_2CO_3 を添加した試料では54~55°Cまで冷却された時点で確実に凝固が始まり、これらの化合物が極めて安定した核生成能を示すことが分かった。しかし Na_2CO_3 を0.1%添加した試料では、約50サイクルまでは確実な過冷却防止効果が認められたが、それ以降の熱サイクルにおける冷却時には核生

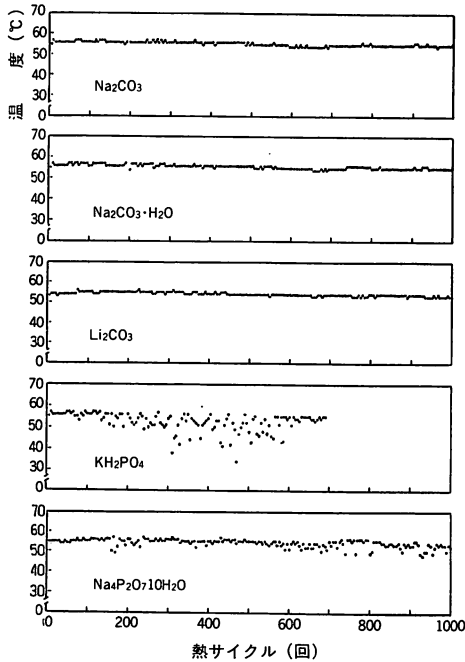


図-2 凝固開始温度
(加熱70°C, 冷却20°C, 核生成剤1%添加)

成能を消失し、 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の凝固は見られなくなった。また KH_2PO_4 や $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を1%添加した試料では、図-2に示すように凝固温度にばらつきが見られた。共に初期の頃には55~56°Cで確実に凝固しているが、熱サイクルの繰り返しの伴い不安定な挙動を示す傾向が認められる。この他、 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を1%添加した試料では、50サイクル経過後凝固開始温度が不安定になり始め、140サイクル経過後には核生成が認められなくなった。また KIO_3 の場合は、10サイクル後から凝固開始温度が著しく不安定になり、30サイクル経過後に核生成能を消失した。

3.4 核生成剤の失活

前節までは、試料の加熱温度を70°Cとして、核生成剤の作用特性に関する検討を進めてきた。その場合には、 Na_2CO_3 や Li_2CO_3 は核生成剤として極めて安定した作用を示す。ところが Na_2CO_3 を添加した場合でも、試料を85°Cまで加熱すると核生成能を消失し、また Li_2CO_3 の場合は75°Cの加熱で不確実になることが分かった。その一例として、加熱温度を70°Cから5°Cづつ高くしつつ熱サイクルを繰り返した場合の、 Na_2CO_3 を添加した試料でのDSC曲線を図-3に示す。ここで用いた試料は、先に述べた活性化処理後の試験管底部の凝固物（沈殿した核生成剤が主成

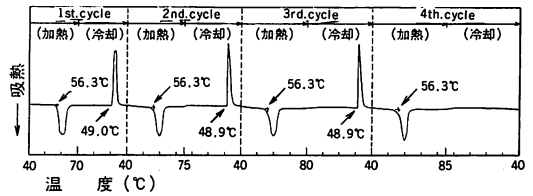


図-3 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のDSC曲線
(核生成剤 Na_2CO_3 , 加熱・冷却速度5°C/分)

分)を取り出し、乳鉢中で粉碎したものである。加熱温度が80°C以下の場合には安定した融解・凝固の挙動が認められるが、85°Cまで加熱した4サイクル目には、40°Cまで冷却しても発熱ピークが見られず、試料が過冷却していることが分かる。

このような加熱温度の限界は炭酸塩を核生成剤とした場合に限らず、他の核生成剤を添加した場合にも認められた。表2に核生成能に及ぼす加熱温度の影響を、DSC及び試験管を用いた実験系で検討した結果をまとめた。 Na_2CO_3 や $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の場合は、一旦85°Cまで加熱されて核生成能を消失しても、過冷却した試料に $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶を投入して凝固させると、それ以降の熱サイクルでの加熱温度が80°C以下であれば核生成能は確実に回復する。一方 KH_2PO_4 や KBrO_3 , Li_2CO_3 等では、一度85°Cまで加熱されると、このような活性化処理を再び行っても核生成能が不確実な場合が多く、確実な過冷却防

表2 加熱温度と過冷却防止効果

核生成剤 \ 加熱温度	70°C	75°C	80°C	85°C
Na_2CO_3	○	○	○	×
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	○	○	△	×
Na_2HPO_4	○	○	○	×
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	○	○	×	×
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	○	○	○	×
NaCl	○	○	△	×
KH_2PO_4	○	△	△	×
KBrO_3	○	△	△	×
Li_2CO_3	○	△	×	×
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	○	△	×	×
KCl	○	△	×	×

○確実, △不確実, ×効果無, 冷却温度35°C

止効果は期待できない。

ところで、核生成剤の活性化処理の必要性や85°Cの加熱による失活については、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁾や Na_2HPO_4 ¹⁰⁾の場合すでに同様の結果が報告されている。しかしこれまで述べてきたように、これらの現象は $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の核生成剤に共通するものである。さらに $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の過冷却防止に対して有効な NaCl の場合も、同様な結果が報告されている¹¹⁾ことから、この種の水化物の不均質核生成に共通する基本的な現象であると考えられる。

3.5 核生成剤の活性化及び失活に及ぼす無水酢酸ナトリウムの影響

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を80°C以上に加熱した場合に直接観察できる状態の変化は、融解時に析出する無水物(CH_3COONa)の沈殿が消失することである。図-4に $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{H}_2\text{O}$ 系の状態図¹²⁾を示す。 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は CH_3COONa 60.3%、 H_2O 39.7%の重量比の組成物で、同図から58°Cで融解した際に生ずる無水物が77°Cまで融液中に共存することが分かる。この温度は核生成能を消失する温度に近く、無水物が核生成に関与している可能性が指摘されている⁹⁾。

そこで無水物の影響を調べるために、 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に CH_3COONa を添加して CH_3COONa (65%) $-\text{H}_2\text{O}$ (35%)の重量比の組成物を調製し、核生成剤の効果が消失する加熱温度の上限を調べた。その結果は表2に示した結果と同様のものであった。無水

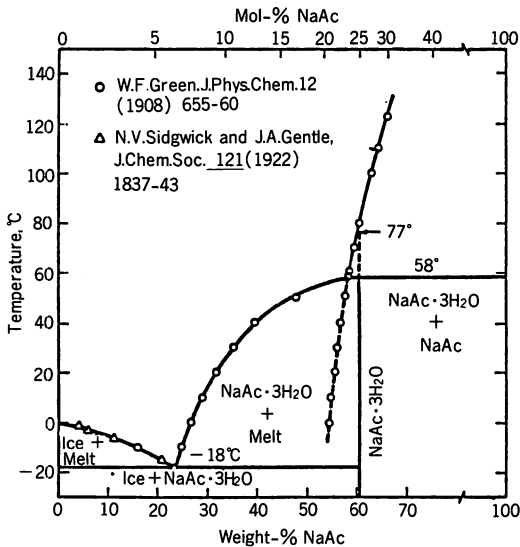


図-4 $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{H}_2\text{O}$ の状態図¹²⁾

表3 CH_3COONa 50%組成物での過冷却防止効果

核生成剤 熱サイクル	Na_2CO_3	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	KBrO_3	Li_2CO_3
1 (複)	○	×	×	×
2	○	○	×	×
3	○	○	×	×
4	○	○	×	×
5 (複)	○	○	×	○ (35)
6 (複)	○	○ (44)	×	×
7 (複)	○	○ (43)	×	×
8	○	○	×	×
9	○	○	○	×
10	○	○ (42)	○	×
11 (複)	○	○	○	○上 (39)
12 (複)	○	○ (49)	○ (38)	○上 (38)
13 (複)	○	○ (48)	×	×
14	○	○	○ (43)	×
15	○	○ (45)	○ (46)	×
16	○	×	○	×
17 (複)	○	○上	○ (43)	×
18 (複)	○	○上 (44)	○	×
19 (複)	○	○上	×	○上

核生成剤5%添加，加熱70°C，冷却35°C

○；効果有， ×効果無

()内は凝固開始温度，無記載の場合は過冷却無し
(50~52°Cで凝固開始)

上；試験管上部より結晶化，無記載の場合は底部より

撈；融解後試験管内を撈拌

物が過剰に共存していても、 KBrO_3 や Li_2CO_3 では80°C、 Na_2CO_3 や $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ では85°Cの加熱により核生成能を消失した。

次に $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に過剰に水を添加した C H_3COONa (50%) $-\text{H}_2\text{O}$ (50%)の重量比の組成物について、加熱温度70°C、冷却温度35°Cの熱サイクルにおける核生成能を調べた。その結果の一例を表3に示す。この実験では、試験管にまず $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と Na_2CO_3 を入れ、次に水を所定量添加した後70°Cの恒温水槽で30分間加熱し、試験管内の試料をガラス棒で撈拌混合し、さらに30分間70°Cに維持した後35°Cの恒温水槽に移して第一回目の冷却を行った。なお核生成剤が機能せずに35°Cまで過冷却した試料については、その都度 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶を投入して凝固させ熱サイクルを繰り返した。この試料では、融解時に無水物の析出はほとんど見られない。少量析出した場合も、加熱後融液を撈拌すると完全に溶解する。

核生成剤として Na_2CO_3 を添加した試料では、過冷却することなく底部より凝固が始まり、熱サイクル

表4 CH₃COONa 50%組成物での加熱温度の影響

熱サイクル	加熱温度 (°C)	Na ₂ CO ₃		Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	
		(1)	(2)	(1)	(2)
1 (攪)	70	○	○	×	×
2	70	○	○	○	○ (37)
3	75	○	○	○	○
4 (攪)	75	○	○	○	○ (42)
5	80	○	○	×	○上 (38)
6 (攪)	80	○	○	×	○
7	85	×	×	×	×
8	85	×	×	×	×
9	70	○	○	○ (40)	×
10 (攪)	70	○	○	○ (40)	×

核生成剤 5%添加, 冷却35°C, 表中の記号は表3と同じ

を繰り返しても核生成能は安定したものであった。一方Na₄P₂O₇ · 10H₂Oの場合, 5サイクル目までは安定した核生成能を示したが, それ以降は凝固開始温度が不安定になった。またKBrO₃やLi₂CO₃では核生成能が甚だしく不確実であった。これらの核生成剤のCH₃COONa 50%組成物における作用パターンは, 同様の実験を繰り返してもほぼ同じ結果であった。

次に, このCH₃COONa 50%組成物に核生成剤としてNa₂CO₃, Na₄P₂O₇ · 10H₂Oを添加した場合の, 加熱温度の上限を調べた。その結果を表4に示す。Na₂CO₃を添加した試料では, 加熱温度が80°C以下の場合, 過冷却することなく確実に凝固した。また85°Cまで加熱されて核生成能を消失した場合でも, 9サイクル目に見られるように核生成能が回復しており, 過剰に水を添加しても作用特性の変化は認められなかった。一方Na₄P₂O₇ · 10H₂Oの場合は, 同時に試験した試料(1), (2)でも様子が異なり, 再現性のある結果が得られなかった。表3に示したような熱サイクルの繰り返しに伴う核生成能の不安定化に加えて, 加熱温度を高くした影響が現われたものと考えられる。

以上の実験結果, 特にNa₂CO₃を核生成剤として添加した試料での結果から, 融解時に析出する無水酢酸ナトリウムは核生成剤の機能発現に直接には関与していないものと考えられる。

3.6 核生成剤の活性化に及ぼす水の影響

3.2節で述べたように, CH₃COONa · 3H₂Oと核生成剤の混合物を70°Cで融解した後冷却した場合, 第一回目の冷却時には核生成が認められず, 活性化処理

表5 核生成剤投入試験

核生成剤	CH ₃ COONa 60.3%		CH ₃ COONa 50%	
	冷 35°C	冷 20°C	冷 20°C	冷 45°C
Na ₂ CO ₃	○	○	○	○
Na ₂ CO ₃ · H ₂ O	×	○	○	○
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	×	×	×	×
Na ₄ P ₂ O ₇	△	×	○	—
Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	×	△	△	—
Na ₂ HPO ₄	×	×	○	—
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	×	×	×	—
Na ₂ SO ₃	×	×	△	—
Na ₂ SO ₃ · 7H ₂ O	×	×	△	—
KH ₂ PO ₄	×	△	△	—
KBrO ₃	×	×	△	—
Li ₂ CO ₃	×	△	×	—
KCl	×	△	×	—
NaCl	—	×	△	—

- 薬サジ10杯投入するまでに核生成するもの
- △ " 核生成する場合のあるもの
- × " 核生成しないもの

注) 薬サジ1杯約0.1g

後の第二回目の冷却時から核生成が見られるようになる。ところが表3及び表4に示したCH₃COONa 50%組成物では, 特に核生成剤としてNa₂CO₃を添加した試料において, 第一回目の冷却時から核生成が認められた。この試料は前述(3, 5節)のようにCH₃COONa · 3H₂OとNa₂CO₃の混合物に水を所定量加えた後, 第一回目の加熱・冷却を行ったものである。一方, CH₃COONa · 3H₂Oに所定量の水を加え, 70°Cに加熱した後にNa₂CO₃を添加した場合, 第一回目の冷却時には核生成が見られなかった。そこで試料の調整方法を検討した結果, CH₃COONa (無水物) 10gと核生成剤1gを試験管内で混合した後, 水10gを添加した試料を20°Cで1時間放置し, それから70°Cに融解後冷却した場合に, 核生成剤がNa₂CO₃, Na₄P₂O₇, Na₂HPO₄等の無水物であれば, 第一回目の冷却時から確実に核生成が見られることが分かった。

ところで, 過冷却状態にあるCH₃COONa · 3H₂Oの融液にCH₃COONa · 3H₂Oの結晶を微量投入すると, 過冷却は瞬時にして確実に破れるが, 活性化処理をしていない核生成剤を投入しても過冷却はまず破れない。しかし多量投入すると核生成が見られる場合がある。表5はCH₃COONa · 3H₂O(CH₃COONa 60.

3%)及び水を過剰に添加した CH_3COONa 50%組成物20gを70°Cで融解後所定の温度まで過冷却させた融液に、核生成剤を約0.1gづつ繰り返し投入した場合の核生成を調べた結果である。表5に示すように、核生成剤として無水物を投入した際に核生成する場合が多く、また水が過剰に存在する50%組成物の方が核生成し易いことが分かった。

これらの実験結果から、核生成剤の活性化の条件として CH_3COONa と核生成剤の同時水化の場が必要なのではないかと考えられる。例えば核生成剤投入試験の場合には核生成剤が水化される過程で、また3.2節で述べた活性化処理の場合には CH_3COONa が水化される過程で、両者が共有する型の水分子の配位構造($[\text{CH}_3\text{COONa}-\text{H}_2\text{O}-\text{核生成剤}]$ 複合体)が形成され、それが核生成の起点となるものと推測する。 Na_2CO_3 等の核生成剤の85°Cの加熱による失活は、活性化処理によって形成された水分子の配位構造が80°Cまでは温存され、それ以上の温度に加熱された場合には熱分解するためではないかと推測する。

また75~80°Cで失活する核生成剤では、水分子の配位が Na_2CO_3 の場合と比べて不安定であるためと推測する。特に KBrO_3 や Li_2CO_3 では、加熱温度が70°Cの場合でも、過剰に水が存在する条件下では核生成能が甚だしく不確実になることから、 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の融解に伴い遊離してくる自由水によって配位構造が崩壊するのではないかと考えている。

3.7 核生成剤添加後の $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の熱物性値

$\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に核生成剤として異種の化合物を添加する場合、蓄熱材としての特性に重要な影響を及ぼす熱物性値の変化として、(1)融点の低下、(2)融解熱の減少、(3)凝固(結晶成長)速度の低下が挙げられる。これまで検討した中で最も安定した過冷却防止効果を示す Na_2CO_3 を添加した場合の、 CH_3COONa

$\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の熱物性値を表6に示す。 Na_2CO_3 を添加しても融点と融解熱はほとんど減少しないが、凝固速度が約10%低下することが分かった。凝固速度は、 Na_2CO_3 を添加しても第一回目の冷却時には核生成能を示さない点に着目し、試料を38°Cまで過冷却させて測定した結果である。 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は本来凝固速度が速い化合物であるので¹³⁾、この程度の低下は実用化の上で問題にならないものと思われる。

4. 結 言

給湯、暖房用の潜熱蓄熱材として有望な化合物である $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の、過冷却防止に有効な核生成剤の検索とその作用特性について検討した。

その結果、少なくとも20種以上の化合物が核生成剤として機能するが、核生成能の発現には一種の活性化処理を必要とすること、及び85°C以上に加熱されると核生成能を消失することが、これらの核生成剤に共通する基本的な特性であることが分かった。これらの特性は、 CH_3COONa と核生成剤に共有される水分子の配位構造の形成及び熱分解によるものと推測する。

また核生成剤の中でも Na_2CO_3 を添加した場合に特に安定した核生成能が認められ、その際融点降下や融解熱の減少が見られないことから、同化合物が優れた核生成剤であることが分かった。

今後、 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を中心とする水化物の不均質核生成の機構について、さらに検討を進めたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) 甲斐潤二郎; 潜熱蓄熱材を用いた熱エネルギー貯蔵, エネルギー・資源, 4巻, 4号(1983), 334~341.
- 2) Meisingset, K., Grønvd, F.; Thermodynamic Properties and Phase Transitions of Salt Hydrates between 270 and 400 K, J. Chem. Thermodynamics, Vol. 16 (1984) 523~536.
- 3) 木村寛; 水化物の過冷却と核生成, 日本結晶成長学会誌, Vol. 7 (1980), 215~223.
- 4) 日本化学会編; 化学便覧・基礎編(昭50), 丸善.
- 5) 木村寛; 水化物系蓄熱材の核生成, 日本結晶成長学会誌, Vol. 9 (1982), 73~74.
- 6) Wada, T., Yamamoto, R.; Studies on Salt Hydrate for Latent Heat Storage. I., Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 55 (1982), 3603~3606.
- 7) 三井原彬ほか4名; 潜熱型蓄熱材利用技術の研究, 関西電力(株)総研報告, No.27 (1981), 132~139.
- 8) Wei, K-T., Ward, D. L.; Sodium Acetate Trihydrate,

表6 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の熱物性値

核生成剤	無添加	Na_2CO_3 (1%)	備 考
融 点 (°C)	5.72 ± 0.4	5.69 ± 0.5	DSC
凝固開始点 (°C)	0°C以下	4.95 ± 0.6	DSC
融 解 熱 (J/g)	2.78 ± 4.4	2.76 ± 4.5	DSC
凝固速度 (mm/sec)	5.59 ± 0.03	5.00 ± 0.06	at 38°C
pH*	8.4 (TB)	1.15 (AZY)	at 70°C

*) pH試験紙による, TB: Thymol Blue, AZY: Alizarin Yellow.

- Acta Cryst. B33 (1977), 522~526.
- 9) Wada, T., et al.; Studies on Salt Hydrates for Latent Heat Storage. V., Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 57(1984) 557~560.
- 10) Wada, T., Matsuo, Y.; Studies on Salt Hydrate for Latent Heat Storage. VI., Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 57(1984) 561~563.
- 11) 木村寛, 甲斐潤二郎; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 単独系潜熱蓄熱材の相変化安定性改良, エネルギー・資源, 5巻, 6号 (1984). 586~591.
- 12) Pebler, A.; Dissociation Vapor Pressure of Sodium Acetate Trihydrate, Thermochimica Acta, Vol. 13 (1975), 109~114.
- 13) Schröder, J., Gawron, K.; Latent Heat Storage, Energy Research, Vol. 5 (1981), 103~109.

泉の話し

エネ研が21世紀ビジョン 低い伸びを予測

		1次エネルギー供給見通し							
		1985		1995		2000		2010	
			%		%		%		%
原子力	百万kW	25	10.0	43	15.2	51	17.1	69	21.4
石炭	百万t	107	19.0	113	17.0	115	16.5	119	15.4
LNG	百万t	28	9.4	37	10.7	43	12.0	49	12.6
新エネルギー	万kl	60	0.1	68	0.1	245	0.5	365	0.6
石油	億kl	2.33	55.4	2.51	50.9	2.48	48.1	2.45	43.8
合計	億kl	4.2	100.0	4.9	100.0	5.2	100.0	5.6	100.0
計伸び率%		—		95/85		2000/85		2010/2000	
GNP弾性値		—		1.57		1.37		0.80	
電力化率%		39.8		43.7		45.3		47.5	

日本エネルギー経済研究所がまとめた2010年までの長期エネルギー需給見通しによると、産業構造の大変化から一次エネルギーの供給は2000年に石油換算5億2,000万キロリットルと昭和58年に政府が発表した長期見通しを14%も下回る低い伸びを予測している。またエネルギー産業界がまとめた21世紀ビジョンと比べても低い水準で、石油依存度は現在の55%からそれぞれ48%、44%へと低下していくと分析している。

21世紀に至るエネルギー価格は、原油が90年代に上昇し、2000年にはインフレ分を除く実質ベースで25ドルになるとみている。エネルギー消費では産業部門が減少して現在の51%から2000年には43%、2010年には37%へ低下する。

一方、民生部門は24%から30%、32%へと伸びていく見通しである。石油製品輸出入は増加していく。輸入は85年の14%から2000年には15.5%、2010年15.6%へ、輸出は0.4%から3.2%、4.3%になる。また内需では白油化が一層進展する。B、C重油の生産得率は24%から19%、11%へと大幅減となり、白油得率は65%から71%、78%へと拡

大する。

電力需要は産業用が2000年までの間、年1.3%、さらにその後10年間は同1.1%の低い率にとどまる。しかし、民生用は3.5%、1.5%と増大幅は大きく、合計すると2.2%、1.3%増。

都市ガス需要は2000年までに年3.3%増、その後は2.8%増と電力より高い伸び。供給ではLNG比率が現在の60%から70%まで高まる。一般炭は年3%の伸び。現在の年3,400万トンから2000年には5,500万トンへ。

新エネは太陽熱温水器が目下石油換算60万キロリットル(350万台)あるが、2000年でも80万キロリットル(430万台)にとどまる。

メタノールはディーゼル油代替として増えそうだが2000年には12万キロリットル、2010年には42万キロリットル程度。燃料電池、石炭ガス化コンバインド・サイクル発電など新電源はそれぞれ190万-490万キロワット、700万-1,530万キロリットルと幅を持たせている。コージェネは2000年までに3,000カ所に増える。

(日刊工業新聞社 兼子次生)