



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118742621 A

(43) 申请公布日 2024.10.01

(21) 申请号 202380023086.7

(22) 申请日 2023.02.21

(30) 优先权数据

2022-027321 2022.02.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/006229 2023.02.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/162972 JA 2023.08.31

(71) 申请人 松下控股株式会社

地址 日本

(72) 发明人 町田博宣

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

G09K 5/06 (2006.01)

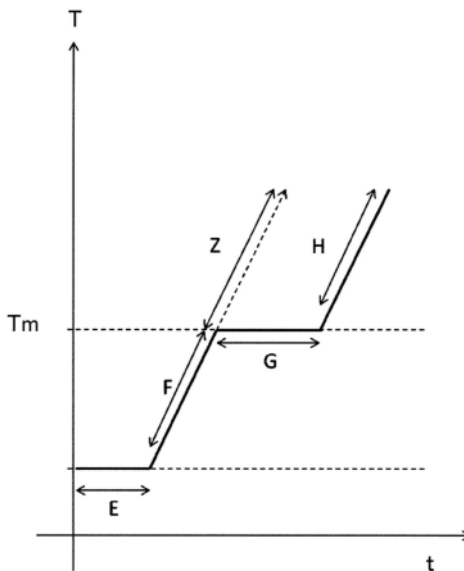
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

蓄冷材料

(57) 摘要

本公开的蓄冷材料具有:选自由羧酸四正丁基铵盐和羧酸四正丁基磷盐组成的组中的至少一种盐、水、活性炭和银化合物。盐包含具有2个以上氧原子的阴离子性的原子团。活性炭的表面是碱性的。



1. 一种蓄冷材料,其具有:  
选自由羧酸四正丁基铵盐和羧酸四正丁基磷盐组成的组中的至少一种盐、  
水、  
活性炭、和  
银化合物,  
所述盐包含具有2个以上氧原子的阴离子性的原子团,  
所述活性炭的表面是碱性的。
2. 根据权利要求1所述的蓄冷材料,其中,所述活性炭向所述水中溶出选自由Na和K组成的组中的至少一种。
3. 根据权利要求1或2所述的蓄冷材料,其中,在所述水中溶解有3mg/L以上的Na。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的蓄冷材料,其中,在所述水中溶解有20mg/L以上的K。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的蓄冷材料,其中,所述原子团是具有6个以下碳原子的羧酸。
6. 根据权利要求5所述的蓄冷材料,其中,所述原子团是2-乙基丁酸根。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的蓄冷材料,其中,所述银化合物包含选自由 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{AgO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{AgF}$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ 和具有5个以下碳原子的羧酸银组成的组中的至少一种。

## 蓄冷材料

### 技术领域

[0001] 本公开涉及蓄冷材料。

### 背景技术

[0002] 专利文献1涉及在利用大楼的空调或冰温冷却或冷藏的食品的生产或加工中使用的冰蓄热装置等过度冷却消除装置。

[0003] 专利文献2涉及在冷气和暖气等空调设备或食品等的冷却装置中使用的蓄热剂和蓄热剂的制备方法。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平5-187673号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2007-246778号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 本公开提供一种蓄冷材料,其具有规定的盐,并且从节能和自然冷却时间的长期化的角度出发是有利的。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本公开的蓄冷材料具有:

[0012] 选自由羧酸四正丁基铵盐和羧酸四正丁基磷盐组成的组中的至少一种盐、

[0013] 水、

[0014] 活性炭、和

[0015] 银化合物,

[0016] 所述盐包含具有2个以上氧原子的阴离子性的原子团,

[0017] 所述活性炭的表面是碱性的。

[0018] 发明的效果

[0019] 根据本公开的蓄冷材料,可以认为, $\text{OH}^-$ 离子容易被诱导并吸附到蓄冷材料中的上述活性炭的表面上。此外,可以认为,通过银化合物的催化作用,容易生成四正丁基氢氧化铵半笼形水合物或四正丁基氢氧化磷半笼形水合物。因此,即使在过冷度小的情况下,也容易生成具有与那些半笼形水合物的晶体结构类似的晶体结构的上述盐的半笼形水合物的晶体。四正丁基氢氧化铵半笼形水合物和四正丁基氢氧化磷半笼形水合物的熔点高于上述盐的半笼形水合物的熔点。通过上述活性炭和银化合物,即使少量也容易有效形成具有高熔点的半笼形水合物。因此,在稍高于具有低熔点的上述盐的半笼形水合物的熔点的温度下,该盐的半笼形水合物的大部分容易分解。由此,上述蓄冷材料能够以较小的过冷度进行蓄冷,且能够将较大的潜热量作为冷热进行储存。因此,从节能和自然冷却时间的长期化的角度出发,上述蓄冷材料是有利的。

## 附图说明

[0020] 图1是表示实施方式1中的蓄冷材料自然冷却时的特性的曲线图。

[0021] 图2是实施方式2中的蓄冷系统的图。

## 具体实施方式

[0022] (作为本公开基础的认知等)

[0023] 在本发明人想到本公开时,进行了与消除蓄冷材料的过度冷却的技术开发相关的各种尝试。考虑提供一种蓄冷材料,其具有选自由羧酸四正丁基铵盐和羧酸四正丁基磷盐组成的组中的至少一种盐。该盐的半笼形水合物例如具有20°C以下的低熔点。考虑使用具有20°C以下的低熔点的半笼形水合物和具有25°C以上的高熔点且具有与具有低熔点的半笼形水合物的晶体结构类似的晶体结构的半笼形水合物。在这种情况下,例如,当以5°C进行冷却时,具有高熔点的半笼形水合物的过冷度变大为20K以上,容易生成具有高熔点的半笼形水合物的晶体。由此,容易消除具有与具有高熔点的半笼形水合物的晶体结构类似的晶体结构的、具有低熔点的半笼形水合物的过度冷却。因此,能够以较小的过冷度生成具有低熔点的半笼形水合物。

[0024] 另一方面,可以同时形成具有高熔点的半笼形水合物、以及具有高熔点的半笼形水合物与具有低熔点的半笼形水合物的混合半笼形水合物。这些半笼形水合物在稍高于低熔点半笼形水合物的熔点的温度下无法分解。新发现了一个技术问题,即当这些半笼形水合物的量多时,蓄冷材料中可利用的潜热量变少。因此,设想在该行业中,例如,在食品生产或食品加工的工艺以及制冷用空调等运转温度带较窄的用途中,难以应用形成有半笼形水合物的蓄冷材料。该用途中的运转温度带例如是设想约5°C下的蓄冷和约11°C下的自然冷却的温度带。

[0025] 在这种情况下,本发明人探索出了一种添加剂,其能够在期望的冷却温度下生成半笼形水合物的晶体且能够在期望的自然冷却温度下分解大部分的该半笼形水合物。期望的冷却温度例如是比半笼形水合物的熔点低5°C以上的温度。期望的自然冷却温度是比该熔点高1°C以上的温度。本发明人通过大量的试错,对该添加剂进行了探索。其结果,本发明人发现,通过组合特定的活性炭和银化合物,能够在期望的冷却温度下生成半笼形水合物的晶体且能够在期望的自然冷却温度下分解大部分的半笼形水合物。基于这一新发现,本发明人形成了本公开的主题。

[0026] 因此,本公开提供一种蓄冷材料,其具有选自由羧酸四正丁基铵盐和羧酸四正丁基磷盐组成的组中的至少一种盐,并且从节能和自然冷却时间的长期化的角度出发是有利的。

[0027] 以下,参照附图对本公开的实施方案进行说明。但是,有时会省略过度的详细说明。例如,有时会省略对已经公知的事项的详细说明或对实质上相同的结构的重复说明。需要说明的是,附图和如下说明是为了使本领域技术人员充分理解本公开而提供的,并不旨在由此限定权利要求书中所述的主体。

[0028] (实施方式1)

[0029] 以下,使用图1对实施方式1进行说明。

[0030] [1-1.结构]

[0031] 实施方式1中的蓄冷材料具有:选自由羧酸四正丁基铵盐和羧酸四正丁基磷盐组成的组中的至少一种盐、水、活性炭和银化合物。盐包含具有2个以上氧原子的阴离子性的原子团。活性炭的表面是碱性的。

[0032] 在蓄冷材料的结晶化中形成半笼形水合物。在本说明书中,笼形水合物是指作为主体分子的水分子通过氢键形成笼状的晶体,并在其中包入作为水以外的物质的客体物质而形成的晶体。此外,半笼形水合物是客体物质加入水分子的氢键网络而形成的晶体。水分子和客体物质适量地形成水合物的浓度被称为调和浓度。在形成有笼形水合物和半笼形水合物的蓄冷材料中,蓄冷材料中的客体物质的浓度可调整至调和浓度或调和浓度附近。

[0033] 蓄冷材料具有规定的熔点。如在蓄冷材料的技术领域中所熟知的那样,可以使用差示扫描量热计(DSC)来测定蓄冷材料的熔点。

[0034] 图1是表示预先结晶化的蓄冷材料的自然冷却时的特性的曲线图。在图1中,横轴和纵轴分别表示时间 $t$ 和温度 $T$ 。在图1的区间E中,蓄冷材料的温度维持在结晶化温度以下的温度。例如,蓄冷槽的内部配置有蓄冷材料,在蓄冷槽的内部,在蓄冷材料的周围储存有制冷剂。储存在蓄冷材料周围的制冷剂的温度被调整为其结晶化温度以下的温度,以使蓄冷材料的温度维持在结晶化温度以下的温度。制冷剂例如是水。

[0035] 接着,向蓄冷槽的内部供给高温的制冷剂,蓄冷材料逐渐被加热。请参照图1中的区间F。例如,当在区间E的终点、即区间F的起点向蓄冷槽的内部供给高温的制冷剂时,蓄冷材料周围的温度逐渐升高。

[0036] 当蓄冷材料的温度达到蓄冷材料的熔点 $T_m$ 时,蓄冷材料的温度保持在蓄冷材料的熔点 $T_m$ 附近。请参照图1中的区间G。万一在蓄冷槽的内部不存在蓄冷材料的情况下,储存在蓄冷槽内部的制冷剂的温度如图1中的区间Z所示连续上升。另一方面,当蓄冷槽的内部存在蓄冷材料时,在区间G中,储存在蓄冷槽内部的制冷剂的温度保持在蓄冷材料的熔点 $T_m$ 附近。由此,蓄冷材料发挥蓄冷效果。在区间G的终点,蓄冷材料中的晶体熔融并消失。其结果,蓄冷材料液化。可以理解,蓄冷材料的温度保持在熔点 $T_m$ 附近的区间G的时间越长,蓄冷材料的自然冷却性能越高。

[0037] 然后,液化的蓄冷材料的温度上升,使得与向蓄冷槽内部供给的高温的制冷剂的温度相等。请参照图1中的区间H。

[0038] 蓄冷材料可以被冷却并被再利用。

[0039] 蓄冷材料例如满足以下的条件(I)和条件(II)。当蓄冷材料满足这些条件时,可有利地将蓄冷材料用于食品生产或食品加工的工艺或制冷用空调。

[0040] 条件(I):蓄冷材料可在约 $5^{\circ}\text{C}$ 以上的温度下蓄冷。

[0041] 条件(II):蓄冷材料可在约 $11^{\circ}\text{C}$ 下使用潜热进行自然冷却,具有 $165\text{kJ/kg}$ 以上的潜热量。

[0042] 关于条件(I),例如,在食品生产或食品加工的工艺或制冷用空调中,使用深夜电力将被制冷机冷却的制冷剂供给至蓄冷槽并使蓄冷材料结晶化而进行蓄冷的温度约为 $5^{\circ}\text{C}$ 。如果制冷机的设定温度小于 $5^{\circ}\text{C}$ ,则有可能因制冷机的运转条件的偏差而使制冷剂冷冻。从防止制冷剂冷冻的角度出发,优选满足条件(I)。

[0043] 关于条件(II),在食品生产·加工工艺、制冷用空调中,需要在约 $11^{\circ}\text{C}$ 下进行自然冷却。例如,利用深夜电力储存了冷热的制冷剂在白天通过蓄冷槽与冷却对象之间的循环

路径,并以约11°C以上的温度返回蓄冷槽。需要对这样的蓄冷材料进行冷却,重要的是蓄冷材料能够在约11°C下使用潜热进行自然冷却。例如,正十五烷的熔点为9.9°C,伴随正十五烷的熔融的潜热量为164kJ/kg。因此,当满足条件(II)时,从蓄冷性能的角度来看,蓄冷材料比包含正十五烷的蓄冷材料更有优势。

[0044] 这样,根据本公开的蓄冷材料,可以将蓄冷温度与自然冷却温度的差调整为约6°C。考虑到对蓄冷材料而言不可避免的过度冷却,可以根据使用条件,将蓄冷材料的熔点设定为比自然冷却温度低1°C的温度。另外,蓄冷温度为比蓄冷材料的熔点低5°C以上的温度是重要的。在需要将蓄冷温度调整为比蓄冷材料的熔点低超过5°C的情况下,制冷机的电力消耗变大,从节能的角度出发,很难说是有利的。

[0045] 在该技术领域,熔融热量也被称为潜热量。

[0046] 在蓄冷材料的盐中,只要阴离子性的原子团具有2个以上氧原子,则并不限于特定的原子团。阴离子性的原子团例如为具有6个以下碳原子的羧酸(羧酸根离子)。阴离子性的原子团可以包含选自2-乙基丁酸根、乙酸根和戊酸根组成的组中的至少一种。在这种情况下,蓄冷材料容易满足上述(I)和(II)的条件。在蓄冷材料的盐中,阴离子性的原子团可以是 $\text{SO}_4^{2-}$ ,可以是 $\text{CO}_3^{2-}$ ,可以是 $\text{PO}_4^{3-}$ ,也可以是 $\text{NO}_3^-$ 。

[0047] 在蓄冷材料中,上述盐的含量相对于水的含量之比并不限于特定的值。该比以摩尔基准计例如为2%以上且4%以下。在蓄冷材料中,当水和羧酸四正丁基铵盐、或者水和羧酸四正丁基磷盐适量地形成半笼形水合物时,蓄冷材料的熔点和潜热量可以达到最大。该水和盐适量地形成半笼形水合物时的盐的浓度也被称为调和浓度。当上述盐的含量相对于水的含量之比以摩尔基准计为2%以上且4%以下时,蓄冷材料中的盐的浓度容易调整至调和浓度或调和浓度附近。

[0048] 只要活性炭的表面是碱性的,则并不限于特定的活性炭。例如,将从蓄冷材料取出的活性炭清洗后在纯水中分散,当分散液的pH显示出碱性时,可以判断活性炭的表面是碱性的。活性炭例如可以向蓄冷材料的水中溶出选自Na和K组成的组中的至少一种。活性炭例如也可以在分散于纯水中时向纯水中溶出选自Na和K组成的组中的至少一种。

[0049] 在蓄冷材料的水中溶解的Na的浓度并不限于特定的值。其浓度例如为3mg/L以上。向蓄冷材料的水中溶出的Na的至少一部分源自活性炭。

[0050] 在蓄冷材料的水中溶解的K的浓度并不限于特定的值。其浓度例如为20mg/L以上。向蓄冷材料的水中溶出的K的至少一部分源自活性炭。

[0051] 蓄冷材料中的活性炭的含量并不限于特定的值。其含量例如为2质量%以下。在这种情况下,更容易满足(II)的条件。

[0052] 在蓄冷材料中,活性炭的尺寸并不限于特定的值。活性炭可以包含例如具有1mm以上的最大直径的颗粒。活性炭也可以包含具有小于1mm的最大直径的颗粒。

[0053] 活性炭例如在液体状态的蓄冷材料中沉淀。活性炭的一部分也可以在液体状态的蓄冷材料中悬浮。

[0054] 在蓄冷材料中,银化合物并不限于特定的化合物。银化合物例如包含选自 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{AgO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{AgF}$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ 和具有5个以下碳原子的羧酸银组成的组中的至少一种。

[0055] 蓄冷材料中的银化合物的含量并不限于特定的值。银化合物的含量相对于上述

盐的含量之比例如以摩尔基准计为0.05%以上且0.10%以下。

[0056] 蓄冷材料还可以含有作为上述盐、水、活性炭和银化合物以外的成分的添加剂。添加剂例如为过度冷却抑制剂、增稠剂和防腐剂。

[0057] 蓄冷材料也可以不含添加剂。换言之，蓄冷材料可以仅由上述盐、水、活性炭和银化合物构成。

[0058] 可以通过将上述盐、水、活性炭和银化合物混合来制造蓄冷材料。

[0059] [1-2. 操作]

[0060] 对实施方式1中的蓄冷材料的操作、作用进行说明。

[0061] 在蓄冷材料的使用中，反复进行蓄冷和自然冷却。如上所述，活性炭的表面是碱性的。因此，在蓄冷中，OH<sup>-</sup>离子可以被诱导并吸附到蓄冷材料的上述活性炭的表面上。此外，通过银化合物的催化作用，可以生成四正丁基氢氧化铵半笼形水合物或四正丁基氢氧化磷半笼形水合物。由此，在蓄冷中，能够以较小的过冷度生成具有与这些半笼形水合物的晶体结构类似的晶体结构的、上述盐的半笼形水合物的晶体。

[0062] 在自然冷却中，上述盐的半笼形水合物发生分解。通过上述活性炭和银化合物，能够以少量且有效形成四正丁基氢氧化铵半笼形水合物或四正丁基氢氧化磷半笼形水合物。因此，在自然冷却中，在稍高于具有低熔点的上述盐的半笼形水合物的熔点的温度下，大部分该盐的半笼形水合物容易分解。例如，85%以上的上述盐的半笼形水合物可以在比上述盐的半笼形水合物的熔点高1°C以上的温度下分解。

[0063] [1-3. 效果等]

[0064] 如上所述，在本实施方式中，蓄冷材料具有：选自由羧酸四正丁基铵盐和羧酸四正丁基磷盐组成的组中的至少一种盐、水、活性炭和银化合物。盐包含具有2个以上氧原子的阴离子性的原子团。活性炭的表面是碱性的。

[0065] 由此，在蓄冷材料的蓄冷中，容易以较小的过冷度生成上述盐的半笼形水合物的晶体。例如，容易在比蓄冷材料的熔点低5°C以上的温度下生成上述盐的半笼形水合物的晶体。因此，容易降低蓄冷材料的蓄冷所需的能量。此外，在自然冷却中，在稍高于具有低熔点的上述盐的半笼形水合物的熔点的温度下，大部分该盐的半笼形水合物容易分解。因此，能够自然冷却的时间容易变长。这样，从节能和自然冷却时间的长期化的角度出发，蓄冷材料是有利的。

[0066] 如本实施方式所示，活性炭例如可以向蓄冷材料的水中溶出选自由Na和K组成的组中的至少一种。在这种情况下，更容易以较小的过冷度生成上述盐的半笼形水合物的晶体。

[0067] 如本实施方式所示，也可以在蓄冷材料的水中溶解3mg/L以上的Na。在这种情况下，更容易以较小的过冷度生成上述盐的半笼形水合物的晶体。

[0068] 如本实施方式所示，也可以在蓄冷材料的水中溶解20mg/L以上的K。在这种情况下，更容易以较小的过冷度生成上述盐的半笼形水合物的晶体。

[0069] 如本实施方式所示，阴离子性的原子团可以是具有6个以下碳原子的羧酸(羧酸根离子)。在这种情况下，更容易以较小的过冷度生成上述盐的半笼形水合物的晶体。

[0070] 如本实施方式所示，阴离子性的原子团可以是2-乙基丁酸根。在这种情况下，羧酸四正丁基铵盐和羧酸四正丁基磷盐的半笼形水合物的分解温度分别为约9.9°C和约8.3°C。

此外,羧酸四正丁基铵盐和羧酸四正丁基磷盐的半笼形水合物的潜热量分别为约200kJ/kg和约195kJ/kg。在这种情况下,更容易以较小的过冷度生成上述盐的半笼形水合物的晶体。此外,能够作为冷热储存在蓄冷材料中的潜热量容易变大。因此,从节能和自然冷却时间的长期化的角度出发,蓄冷材料是更有利的。

[0071] 如本实施方式所示,银化合物可以包含选自 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{AgO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{AgF}$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ 和具有5个以下碳原子的羧酸银组成的组中的至少一种。在这种情况下,更容易以较小的过冷度生成上述盐的半笼形水合物的晶体。因此,从节能和自然冷却时间的长期化的角度出发,蓄冷材料是更有利的。

[0072] (实施方式2)

[0073] 以下使用图2对实施方式2进行说明。

[0074] 图2表示实施方式2中的蓄冷系统1a。

[0075] 蓄冷系统1a具有蓄冷槽10、制冷机20、冷却对象30、第一循环路径22和第二循环路径32。蓄冷槽10的内部储存有制冷剂11。制冷剂11例如是水。蓄冷槽10例如可以配置在食品车间或建筑物的地下。蓄冷槽10的内部配置有多个蓄冷模块12。多个蓄冷模块12浸渍于制冷剂11。蓄冷模块12例如具备具有长方体状的外形的树脂制的容器和收容于该容器内部的上述蓄冷材料。构成容器的板材的厚度例如为3mm以下。收容于蓄冷模块12的容器内部的蓄冷材料例如在固体状态下具有20mm以下的厚度。

[0076] 如图2所示,蓄冷槽10的内部配置有多个壳体14。在壳体14的内部,以规定间隔配置有多个蓄冷模块12。

[0077] 第一循环路径22形成于制冷机20与蓄冷槽10之间。例如,在第一循环路径22配置有泵(省略图示)。在蓄冷系统1a的蓄冷运转中,通过该泵的工作,制冷剂11如图2的实线箭头所示,通过第一循环路径22并在制冷机20与蓄冷槽10之间循环。通过被制冷机20冷却的制冷剂11与蓄冷模块12之间的热交换,蓄冷模块12的内部的蓄冷材料结晶化,潜热作为冷而被储存。在蓄冷系统1a的蓄冷运转中,制冷机20例如利用深夜电力进行运转。

[0078] 第二循环路径32形成于冷却对象30与蓄冷槽10之间。例如,在第二循环路径32配置有泵(省略图示)。在蓄冷系统1a的自然冷却运转中,通过该泵的工作,制冷剂11如图2的虚线箭头所示,通过第二循环路径32并在冷却对象30与蓄冷槽10之间循环。通过在冷却对象30中被加热的制冷剂11与蓄冷模块12之间的热交换,作为潜热而储存于蓄冷模块12的内部的蓄冷材料的冷热向制冷剂11释放,进行自然冷却。蓄冷系统1a的自然冷却运转例如可以在气温容易变高的白天进行。冷却对象30例如配置于食品车间的内部的制造现场或建筑物的室内。在蓄冷系统1a中,不仅能够利用制冷剂11的显热,还能够利用蓄冷材料的潜热,因此能够储存于蓄冷槽10的冷热的量容易变大。

[0079] 配置于蓄冷槽10的内部的蓄冷模块12的数量并不限定于特定的值。蓄冷模块12的形状并不限定于长方体状,也可以是其他形状。蓄冷模块12的大小并不限定于特定的大小。在蓄冷系统1a中,壳体14的尺寸和形状并不限定于特定的方式。在蓄冷系统1a中,也可以省略壳体14,在蓄冷槽10的内部直接配置多个蓄冷模块12。为了增大能够储存于蓄冷槽10的冷热量,存在于蓄冷槽10的内部的蓄冷材料的体积大是有利的。可以考虑冷热量与制造成本的平衡来确定存在于蓄冷槽10的内部的蓄冷材料的体积。

[0080] 例如,当蓄冷槽10配置于食品车间或建筑物的地下时,从夜间的快速蓄冷和白天

的快速自然冷却的角度出发,在制冷剂与蓄冷材料之间快速地进行热交换是重要的。因此,蓄冷模块12的面积较大是有利的。例如,蓄冷模块12优选为在特定方向上具有较小尺寸的薄型且构成具有大表面积的形状。因此,收容于蓄冷模块12的容器的内部的蓄冷材料在固体状态下具有较小的厚度是有利的。此外,构成蓄冷模块12的容器的板材的厚度小是有利的。

[0081] 实施例

[0082] 参照以下实施例对本公开进行更详细的说明。需要说明的是,本公开并不限定于以下的实施例。

[0083] 在本实施例中,将四正丁基铵-乙酸盐简称为“TBA-Acetate”。TBA-Acetate是从Sigma-Aldrich Japan股份公司购买的。将四正丁基铵-戊酸盐(pentanoate)简称为“TBA-Pentanoate”。TBA-Pentanoate是由戊酸银与四正丁基碘化铵反应合成的。戊酸银是由戊酸与硝酸银反应合成的。四正丁基碘化铵和戊酸是从东京化成工业公司购买的。硝酸银是从富士胶片和光纯药公司购买的。将四正丁基磷-乙酸盐简称为“TBP-Acetate”。TBP-Acetate是由乙酸银与四正丁基碘化磷反应合成的。乙酸银和四正丁基碘化磷是从富士胶片和光纯药公司购买的。将四正丁基铵-2-乙基丁酸盐(ethylbutanoate)简称为“TBA-2-EB”。TBA-2-EB是由2-乙基丁酸银与四正丁基碘化铵反应合成的。2-乙基丁酸银是由2-乙基丁酸与硝酸银反应合成的。四正丁基碘化铵和2-乙基丁酸是从东京化成工业公司购买的。硝酸银是从富士胶片和光纯药公司购买的。活性炭A是表面呈碱性的活性炭,是从kuraray公司购买的用于去除有害气体或恶臭气体的KurarayCoal活性炭。活性炭B是表面呈酸性的活性炭,是从kuraray公司购买的BGX。 $Ag_2O$ 是从富士胶片和光纯药公司购买的。 $AgO$ 是从富士胶片和光纯药公司购买的。乙酸银是从富士胶片和光纯药公司购买的。 $AgF$ 是从Sigma-Aldrich Japan股份公司购买的。 $Ag_2CO_3$ 是从富士胶片和光纯药公司购买的。

[0084] (实施例1)

[0085] 如表1所示,向具有9毫升容量的螺口管中加入TBA-Acetate、纯水、 $Ag_2O$ 和活性炭A,得到混合物。在螺口管的内部充分搅拌混合物,得到实施例1涉及的蓄冷材料。螺口管是具有螺纹盖的玻璃管。当实施例1涉及的蓄冷材料为液体状态时,活性炭A沉入玻璃管的底部。活性炭A含有最大直径为1mm以上的颗粒。

[0086] (实施例2)

[0087] 除了以表1所示的量加入TBA-Pentanoate、纯水、 $Ag_2O$ 和活性炭A以外,与实施例1同样地得到实施例2涉及的蓄冷材料。当实施例2涉及的蓄冷材料为液体状态时,活性炭A沉入玻璃管的底部。

[0088] (实施例3)

[0089] 除了以表1所示的量加入TBP-Acetate、纯水、 $Ag_2O$ 和活性炭A以外,与实施例1同样地得到实施例3涉及的蓄冷材料。当实施例3涉及的蓄冷材料为液体状态时,活性炭A沉入玻璃管的底部。

[0090] (实施例4)

[0091] 除了以表1所示的量加入TBA-2-EB、纯水、 $Ag_2O$ 和活性炭A以外,与实施例1同样地得到实施例4涉及的蓄冷材料。当实施例4涉及的蓄冷材料为液体状态时,活性炭A沉入玻璃管的底部。

[0092] (实施例5)

[0093] 除了以表1所示的量加入TBA-Acetate、纯水、Ag<sub>2</sub>O和活性炭A以外,与实施例1同样地得到实施例5涉及的蓄冷材料。当实施例5涉及的蓄冷材料为液体状态时,活性炭A沉入玻璃管的底部。

[0094] (实施例6)

[0095] 除了以表1所示的量加入TBA-Acetate、纯水、乙酸银和活性炭A以外,与实施例1同样地得到实施例6涉及的蓄冷材料。当实施例6涉及的蓄冷材料为液体状态时,活性炭A沉入玻璃管的底部。

[0096] (实施例7)

[0097] 除了以表1所示的量加入TBA-2-EB、纯水、Ag<sub>2</sub>O和活性炭A以外,与实施例1同样地得到实施例7涉及的蓄冷材料。当实施例7涉及的蓄冷材料为液体状态时,活性炭A沉入玻璃管的底部。

[0098] (实施例8)

[0099] 除了以表1所示的量加入TBA-2-EB、纯水、AgF和活性炭A以外,与实施例1同样地得到实施例8涉及的蓄冷材料。当实施例8涉及的蓄冷材料为液体状态时,活性炭A沉入玻璃管的底部。

[0100] (实施例9)

[0101] 除了以表1所示的量加入TBA-2-EB、纯水、Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和活性炭A以外,与实施例1同样地得到实施例9涉及的蓄冷材料。当实施例9涉及的蓄冷材料为液体状态时,活性炭A沉入玻璃管的底部。

[0102] (比较例1)

[0103] 除了以表1所示的量加入TBA-Acetate、纯水和Ag<sub>2</sub>O以外,与实施例1同样地得到比较例1涉及的蓄冷材料。比较例1涉及的蓄冷材料不含活性炭。

[0104] (比较例2)

[0105] 除了以表1所示的量加入TBA-Acetate、纯水、Ag<sub>2</sub>O和活性炭B以外,与实施例1同样地得到比较例2涉及的蓄冷材料。

[0106] (比较例3)

[0107] 除了以表1所示的量加入TBA-Acetate、纯水和活性炭A以外,与实施例1同样地得到比较例3涉及的蓄冷材料。比较例3涉及的蓄冷材料不含Ag<sub>2</sub>O。

[0108] (熔点和潜热量的测定)

[0109] 使用PerkinElmer日本公司制的差示扫描量热计DSC-8500,分别对由各实施例和各比较例涉及的蓄冷材料得到的约10毫克的试样进行差示扫描量热测定(DSC)。按照预先编程的那样,进行温度调整,进行该测定。首先,将基准物质的温度维持在30摄氏度10分钟。接着,基准物质的温度以1摄氏度/1分钟的速度下降。在该冷却过程中,以放热峰的形式观测到伴随着蓄冷材料的结晶化的温度上升,然后,将蓄冷材料的温度收敛到编程的温度。由此,确认蓄冷材料的结晶化已结束。当基准物质的温度达到零下20摄氏度后,将基准物质的温度维持在零下20摄氏度10分钟。然后,基准物质的温度以1摄氏度/1分钟的速度从零下20摄氏度上升到30摄氏度。当结晶化的蓄冷材料开始熔融时,由于吸收了与潜热相应的热量,因此温度上升停滞。熔融结束后,又收敛到原来编程的温度上升曲线。将此时的吸热峰的温

度确定为蓄冷材料的熔点,将吸热量确定为蓄冷材料的潜热量。这样,使用DSC-8500,测定了各实施例和各比较例涉及的蓄冷材料的熔点和潜热量。结果如表2所示。

[0110] (性能评价)

[0111] 将各实施例和各比较例涉及的蓄冷材料反复进行包括如下步骤的循环:在20°C下加热1小时、在比熔点低5°C的温度下冷却10小时、以及在比熔点高1°C的温度下加热14小时。在比熔点低5°C的温度下冷却10小时的过程中,通过目视确认蓄冷材料整体的结晶化已结束,将结晶化特性评价为“A”,在除此以外的情况下,将结晶化特性评价为“X”。在比熔点高1°C的温度下加热14小时的过程中,根据通过目视确认的晶体的分解状态,确定在晶体整体中分解的晶体的比例。基于该比例,在预计能够释放165kJ/kg以上的潜热的情况下,将熔融特性评价为“A”,在除此以外的情况下,将熔融特性评价为“X”。关于各实施例和各比较例涉及的蓄冷材料的结晶化特性和熔融特性的评价结果如表2所示。

[0112] (溶出试验)

[0113] 将活性炭A以40g/L的浓度分散于20°C纯水中,得到分散液。将该分散液用孔径为0.45 $\mu$ m的针筒式过滤器过滤,得到液体试样。向该液体试样中加入少量的硝酸,再用纯水稀释100倍,得到分析用试样 $\alpha$ 。

[0114] 除了不添加活性炭A和银化合物以外,与实施例4同样地得到羧酸铵盐的水溶液。将该水溶液用孔径为0.45 $\mu$ m的针筒式过滤器过滤,得到液体试样。向该液体试样中加入少量的硝酸,再用纯水稀释100倍,得到分析用试样 $\beta$ 。

[0115] 除了不添加银化合物以外,与实施例4同样地得到添加有活性炭A的羧酸铵盐的水溶液。将该水溶液用孔径为0.45 $\mu$ m的针筒式过滤器过滤,得到液体试样。向该液体试样中加入少量的硝酸,再用纯水稀释100倍,得到分析用试样 $\gamma$ 。

[0116] 使用Agilent Technologies公司制的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)装置Agilent7700,对上述分析用试样 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 进行ICP-MS,对从Li到U的69个元素进行半定量分析。其结果,在分析用试样 $\alpha$ 中,以5mg/L的浓度检测出Na,以30mg/L的浓度检测出K。在分析用试样 $\beta$ 中,Na的检测浓度小于1mg/L,基本上未检测到Na。在分析用试样 $\gamma$ 中,以6mg/L的浓度检测到Na,以40mg/L的浓度检测到K。该结果表明,活性炭A向蓄冷材料的水中溶出Na和K。

[0117] 预期各实施例涉及的蓄冷材料能够以较小的过冷度进行蓄冷,且能够将较大的潜热量作为冷热进行储存。另一方面,在各比较例涉及的蓄冷材料中,无法预期以较小的过冷度进行蓄冷,能够作为冷热储存的潜热量也难以变大。

[0118] 如上所述,与各比较例涉及的蓄冷材料相比,各实施例涉及的蓄冷材料能够以较小的过冷度进行蓄冷,且能够将较大的潜热量作为冷热进行储存。因此,从节能和自然冷却时间的长期化的角度出发,各实施例涉及的蓄冷材料是有利的。

[0119] [表1]

[0120]

	羧酸铵盐			纯水		银化合物			银化合物的 摩尔量相对于羧 酸铵盐的摩尔量 之比	活性炭	
	种类	质量 [g]	摩尔量 [mol]	质量 [g]	摩尔量 [mol]	种类	质量 [g]	摩尔量 [μmol]		种类	质量 [mg]
实施例 1	TBA-Acetate	0.609	约 0.0020	1.091	约 0.0606	Ag <sub>2</sub> O	0.23	约 1.01	0.0005	活性炭 A	10
实施例 2	TBA-Pentanoate	0.661	约 0.0019	1.039	约 0.0577	Ag <sub>2</sub> O	0.22	约 0.96	0.0005	活性炭 A	10
实施例 3	TBP-Acetate	0.664	约 0.0021	1.036	约 0.0576	Ag <sub>2</sub> O	0.24	约 1.04	0.0005	活性炭 A	10
实施例 4	TBA-2-EB	0.605	约 0.0017	1.095	约 0.0609	Ag <sub>2</sub> O	0.19	约 0.85	0.0005	活性炭 A	10
实施例 5	TBA-Acetate	0.609	约 0.0020	1.091	约 0.0606	AgO	0.13	约 1.01	0.0005	活性炭 A	10
实施例 6	TBA-Acetate	0.609	约 0.0020	1.091	约 0.0606	乙酸银	0.17	约 1.01	0.0005	活性炭 A	10
实施例 7	TBA-2-EB	0.605	约 0.0017	1.095	约 0.0609	AgO	0.10	约 0.85	0.0005	活性炭 A	10
实施例 8	TBA-2-EB	0.605	约 0.0017	1.095	约 0.0609	AgF	0.11	约 0.85	0.0005	活性炭 A	10
实施例 9	TBA-2-EB	0.605	约 0.0017	1.095	约 0.0609	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.23	约 0.85	0.0005	活性炭 A	10
比较例 1	TBA-Acetate	0.609	约 0.0020	1.091	约 0.0606	Ag <sub>2</sub> O	0.23	约 1.01	0.0005	-	-
比较例 2	TBA-Acetate	0.609	约 0.0020	1.091	约 0.0606	Ag <sub>2</sub> O	0.23	约 1.01	0.0005	活性炭 B	10
比较例 3	TBA-Acetate	0.609	约 0.0020	1.091	约 0.0606	-	-	-	0.0005	活性炭 A	10

[0121]

[表2]

[0122]

	熔点 [°C]	潜热量 [kJ/ kg]	结晶化	熔融		
			判定	预计 潜热利用量 [kJ/ kg]	分解的 晶体的比例	判定
实施例 1	14.2	198	A	178 以上	85%以上	A
实施例 2	11.0	196	A	176 以上	90%以上	A
实施例 3	11.0	196	A	176 以上	90%以上	A
实施例 4	10.0	200	A	180 以上	90%以上	A
实施例 5	14.2	198	A	178 以上	90%以上	A
实施例 6	14.2	198	A	178 以上	90%以上	A
实施例 7	10.0	200	A	180 以上	90%以上	A
实施例 8	10.0	200	A	180 以上	90%以上	A
实施例 9	10.0	200	A	180 以上	90%以上	A
比较例 1	14.2	198	X	小于 165	-	X
比较例 2	14.2	198	X	小于 165	-	X
比较例 3	14.2	198	X	小于 165	-	X

[0123] 产业上的可利用性

[0124] 本公开的蓄冷材料可用于食品车间和建筑物等需要冷却或保冷的用途。

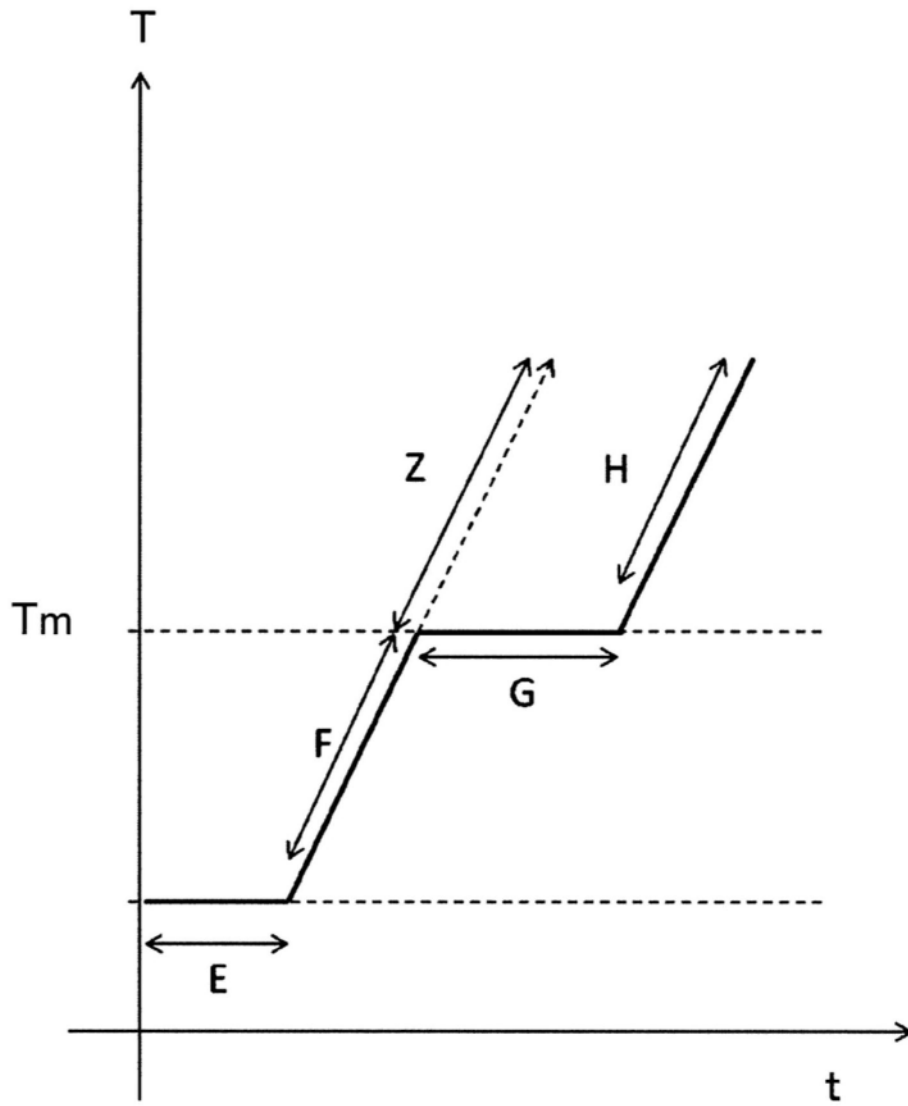


图1

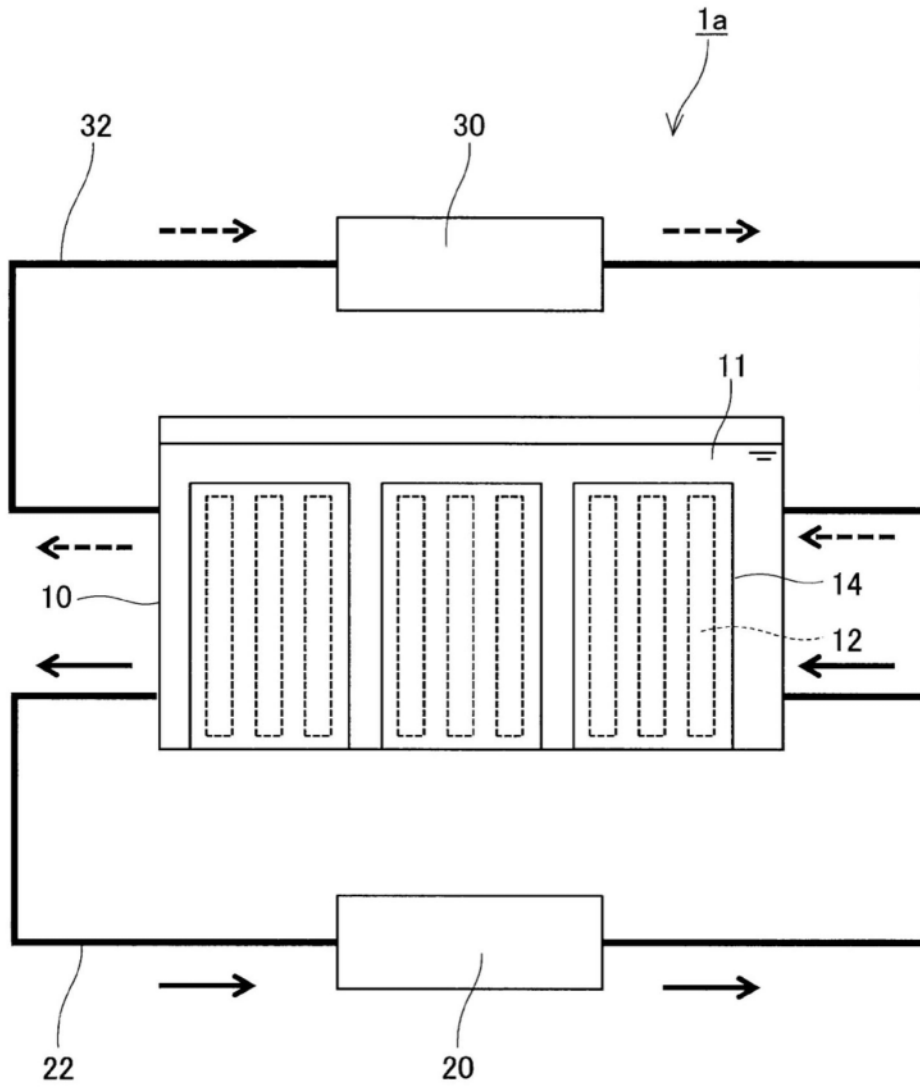


图2