

令和 3 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22224

研究課題名（和文）蓄熱工学を基盤としたナノ・マイクロスケールの触媒反応熱制御技術の創成

研究課題名（英文）Nano-microscale catalytic reaction heat control technology based on heat storage engineering

研究代表者

能村 貴宏（Nomura, Takahiro）

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：50714523

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、触媒/担体/相変化マイクロカプセルがナノ・マイクロスケールで一体化した反応熱制御デバイスの開発を目的とした。開発の基礎として、触媒そのもの、または触媒と複合酸化物などから構成される触媒担体が一体化した材料を、MEPCMのシェル表面に担持またはコーティングする技術を検討した。多様な反応系が考えられたが、CO₂の有効利用技術として注目されているCO₂メタネーション反応をターゲットとして材料を調整し、その特性を評価した。その結果、Ni担持相変化マイクロカプセル等のデバイスの開発に成功した。このデバイスはCO₂メタネーションの反応熱を迅速に吸収することを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

触媒反応プロセスの反応熱制御は、触媒の性能、寿命を左右する最重要要素の一つである。反応が触媒近傍のナノ・マイクロスケールで生じることを考えると、従来の多管熱交換式などの反応器設計レベルのミリ・センチスケールでの「見かけ」の熱制御技術から、ナノ・マイクロスケールでの反応熱制御技術への進化が必要であった。本研究で示した蓄熱マイクロカプセルを応用することによる触媒のナノ・マイクロスケール近傍での反応熱制御の技術シーズは、触媒反応における「熱」問題が抜本的な解決をもたらす可能性がある。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to develop a reaction heat control device in which catalyst/carrier/micro-encapsulated phase change material are integrated and contact on a nano/micro scale. As the basis of development, we investigated a technology for supporting or coating the catalyst itself or a material in which a catalyst carrier composed of a catalyst or a complex oxide is integrated and contact on the shell surface of MEPCM. Although various reaction systems were considered, the materials were adjusted and their characteristics were evaluated by targeting the CO₂ methanation reaction, which is attracting attention as an effective use technology for CO₂. As a result, we succeeded in developing devices such as Ni-supported phase change microcapsules. In addition, it was observed that the developed devices can absorb the reaction heat of CO₂ methanation.

研究分野：エネルギー化学工学

キーワード：触媒 蓄熱 熱制御 マイクロカプセル 伝熱

1. 研究開始当初の背景

技術	従来 反応器設計	従来 マイクロリアクタ	本研究 触媒化MEPCM	先行研究
イメージ				
スケール	数cm	数10 ~ 1000μm	< 10μm	
制御様式	アクティブ	アクティブ	パッシブ (触媒 PCM間の熱伝導のみで制御)	
目的製品の生産量	大量生産可能	現状大量生産は困難	大量生産可能 (触媒化MEPCMを原料に触媒ペレット等を作製でき、従来に適用可能。)	

図1 従来の熱制御法と本研究で提案する技術の比較

触媒反応プロセスの反応熱制御は、触媒の性能、寿命を左右する最重要要素の一つである。反応が触媒近傍のナノ・マイクロスケールで生じることを考えると、従来の多管熱交換式などの反応器設計レベルのミリ・センチスケールでの「見かけ」の熱制御技術(図1 従来)から、ナノ・マイクロスケールでの反応熱制御技術への進化が必要である。即ち、触媒のナノ・マイクロスケール近傍での反応熱制御技術の構築により、理想的な等温での熱制御に近づき、触媒反応における「熱」問題が抜本的に解決策される可能性がある。

しかし、ナノ・マイクロスケールで触媒反応熱制御を実現可能なコンセプトは未だ提案されていない。マイクロリアクター(図1 従来)と言えど、数10~1000μmの熱制御スケールである。一方、蓄熱工学という新たな視点から現象を捉えると、この熱制御機構は超高熱容量かつ一定温度での熱入出力が可能なヒートレシーバー(発熱用)/ドナー(吸熱用)が触媒にナノ近接した反応熱制御デバイス(図2)より達成できることに思い至った。

ヒートレシーバー/ドナーの基本原理として、蓄熱技術の一種である潜熱蓄熱が最適である。潜熱蓄熱は相変化物質(Phase Change Material: PCM)の固液相変化潜熱を利用するため、高密度に吸熱/放熱が可能である。また相変化温度一定での吸熱/放熱による熱制御が可能である。申請者らは300~800°Cの高温領域で利用可能なコア-シェル型マイクロカプセルPCM(MEPCM、直径30μm、コア:PCM=Al合金、シェル:Al₂O₃)の開発に世界で初めて成功した(図1 先行研究)。MEPCMはシェル部がAl₂O₃の球状マイクロ粒子であり、かつ相変化温度における熱容量は触媒担体に使われるAl₂O₃の最大約300倍(300 J g⁻¹)に達する。これらの特徴から、MEPCMが超高熱容量かつ一定温度での熱入出力が可能なヒートレシーバー/ドナー機能を持つマイクロ触媒担体となり得る可能性を着想した。

2. 研究の目的

そこで本研究では、触媒/担体/MEPCM (= ヒートレシーバー/ドナー)がナノ・マイクロスケールで一体化した反応熱制御デバイス (= 触媒化MEPCM 図1 本研究)を創出する。本コンセプトは全ての固体触媒反応に適用できるため、ナノ・マイクロスケールの反応熱制御工学の創成の芽生えにつながる可能性がある。

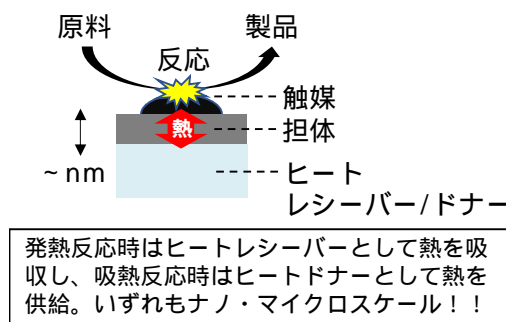


図2 ヒートレシーバー/ドナーのイメージ

3. 研究の方法

触媒/担体/MEPCM (= ヒートレシーバー/ドナー) がナノ・マイクロスケールで一体化した反応熱制御デバイスの開発の基礎として、触媒そのもの、または触媒と複合酸化物などから構成される触媒担体が一体化した材料を、MEPCM のシェル表面に担持またはコーティングする技術を検討した。多様な反応系が考えられたが、CO₂ の有効利用技術として注目されている CO₂ メタネーション反応をターゲットとして材料を調整し、流通型固定床反応器にてその触媒特性を調査した。また、CO₂ メタネーション時の触媒層温度の挙動を調査し、触媒担持 MEPCM の熱制御特性を評価した。

4. 研究成果

XRD 測定の結果、MEPCM および Ni/MEPCM では Al、 α -Al₂O₃ および Si のピークが検出された。さらに、Ni/MEPCM では NiO に相当するピークが検出された。また、Ni/ α -Al₂O₃ では α -Al₂O₃ および NiO に相当するピークと製品由来の不純物ピークが存在した。

MEPCM と Ni/MEPCM に存在した Al と Si のピークは MEPCM 中のコア合金、 α -Al₂O₃ のピークは MEPCM のシェルに起因する。また、Ni/ α -Al₂O₃ で検出された α -Al₂O₃ のピークは他の試料に比べて高い強度を有した。 α -Al₂O₃ のピーク強度の差は、シェルのみが α -Al₂O₃ である MEPCM に対し、Ni/ α -Al₂O₃ は触媒担体全体が α -Al₂O₃ である点に由来する。また、NiO と α -Al₂O₃ のピーク位置は全ての試料で共通であり、Ni/MEPCM と Ni/ α -Al₂O₃ では触媒担体および活性元素として働く物質は同様であった。

SEM 観察の結果、多くの MEPCM は針状構造で覆われ、針状結晶上に柱状結晶が形成していた。Ni/MEPCM では同様の構造に加え、粒形 50 nm 程度の微粒子が存在した。Ni/ α -Al₂O₃ では平滑な表面の上に、粒形 100 nm 程度の微粒子が存在した。EDS 元素マッピング結果では、MEPCM は Al、O および少量の Si のみを含んでいたが、Ni/MEPCM では多量の Ni がカプセル全域にわたり検出された。また、Ni/ α -Al₂O₃ では Al、O および Ni がカプセル全域にわたり検出された。

Al と O から構成された針状構造と柱状結晶は、XRD 回折結果から α -Al₂O₃ である。したがって、MEPCM シェルは α -Al₂O₃ から形成されていた。なお、特徴的な針状構造はベーマイト処理中に形成する AlOOH の成長に伴い生じた¹⁾。柱状結晶は晶析処理中に析出あるいは付着した Al(OH)₃ であると考えられた²⁾。本研究で使用した Al-Si 合金は過共晶組成であり、MEPCM コアに存在する Si は一部が偏析する。したがって、EDS 元素マッピングにてごく少量の Si が偏在していた。また、微粒子は Ni 含浸後の試料にのみ存在し、Ni 含浸後の元素マッピング結果と XRD 回折結果から NiO であると考えられる。Ni/MEPCM では微粒子が凝集しておらず、MEPCM 上への分散した Ni 粒子の担持に成功した。一方で、Ni/ α -Al₂O₃ では、NiO に相当する微粒子が Ni/MEPCM に比べ凝集していた。また、Ni 含浸前後でコアシェル構造の破損や変形はなく、カプセル外に Si の EDS 元素マッピングは存在しなかった。したがって、含浸処理に伴うコア合金の漏出はなかったと判断できる。なお、EDS 元素マッピングで検出された Ni/ α -Al₂O₃ 全体を覆う微量の Si は、製品由来の不純物であると考えられる。

表 1 に MEPCM、Ni/MEPCM、Ni/ α -Al₂O₃ および Ni/ α -Al₂O₃ の触媒担体である市販の α -Al₂O₃ の BET 比表面積と密度を示す。なお、各試料はその内部組成の違いにより、同じ体積でも質量に差が生じるため、比表面積は質量当たりと体積あたりの値をそれぞれ算出した。体積あたりの比表面積は、質量当たりの比表面積を密度で換算した。触媒担体として作用する MEPCM および市

販の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の比表面積はそれぞれ、 $27.4 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ と $0.44 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ であり、通常の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に比べて MEPCM は大幅に高い比表面積を示した。また、Ni/MEPCM と Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の比表面積はそれぞれ $38.2 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ と 11.3×10^6 であり、それぞれの触媒担体にて Ni 担持に伴う比表面積の増大を確認した。

表 1 各試料の BET 比表面積測定結果

	MEPCM	Ni/MEPCM	Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
BET surface area (m^2/g)	10.19	11.28	2.75
Density (g/m^3)	2.69×10^6	3.39×10^6	4.11×10^6
BET surface area (m^2/m^3)	27.4×10^6	38.2×10^6	11.3×10^6

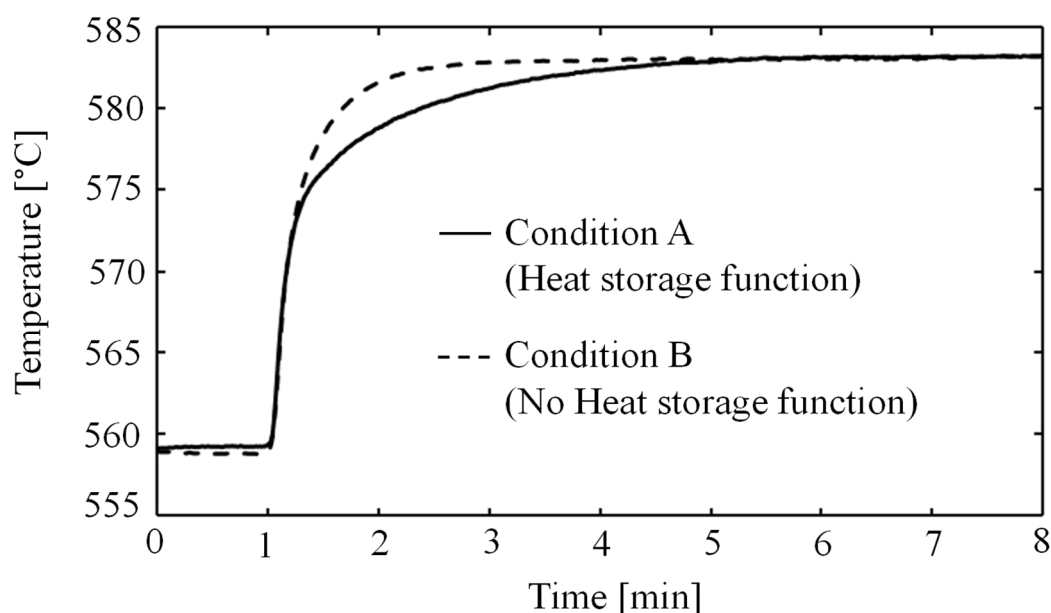


図 3 CO_2 メタネーションを行った際の試料層の温度変化

MEPCM は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に比べて大きな比表面積を有した。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は高温熱処理で形成するため、 Al_2O_3 粒子の活発な再配列から一般的に小さな比表面積を示す⁴。しかし、MEPCM は針状結晶と柱状結晶から成る粗い構造を有するため、平滑な表面を持つ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりも高い比表面積を示したと考えられる。したがって、MEPCM は通常の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末と比べた場合には比表面積の観点において有望な触媒担体である。また、含浸処理に伴い触媒担体表面に多数の微粒子が生成したため、Ni 担持に伴い比表面積が増大したと考えられる。

図 3 は Ni/MEPCM を触媒として、蓄熱能力の有無が異なる条件 A および条件 B のもとで CO_2 メタネーションを行った際の試料層の温度変化を示す。実線 (条件 A) は通常の Ni/MEPCM、破線 (条件 B) は前処理により蓄熱機能を失った Ni/MEPCM を触媒として用いた際の温度変化である。原料ガスは測定開始 1 分後に供給され、両条件において温度は原料ガス供給直後に直線的に上昇した。蓄熱能力を失った試料では、試料層の温度は約 583°C で安定した。一方で、蓄熱能力を有する試料を用いた場合では、試料層の温度は約 573°C まで直線的に上昇した後、緩やかに上昇して約 583°C で安定した。

最終的な温度の定常化は、反応熱と反応器外部への熱損失のつり合いにより生じると考えられる。また、緩やかな温度上昇は蓄熱機能を持つ試料でのみ観測され、その開始点は Al-Si 合金

の共晶温度や DSC で確認された吸熱ピークの開始温度に近い 573 °C 付近であった。したがって、反応熱の一部が PCM の相変化に消費され、試料層の温度上昇速度を低減したと考えられる。そこで、Ni/MEPCM の熱吸収速度を式(1) によって計算した。

$$W = \frac{Q_{0.2}}{\Delta t \times V} \quad (1)$$

ここで、W (W m⁻³)は単位体積当たりの熱吸収速度、Q_{0.2}(J) および V (m³) は Ni/MEPCM 0.2 g の蓄熱容量と体積、Δt (s) は Ni/MEPCM が反応熱を吸収した時間を示す。本研究では、充填された Ni/MEPCM の体積は約 59×10⁻⁹m³であった。また、DSC 結果より算出された蓄熱密度は 177.84 J g⁻¹であるため、Q_{0.2}は 35.6 J となる。2 つの温度曲線はおよそ 1.3 min から 5 min の間に明確に温度差を生じたため、PCM は 3.7 min (Δt=3.7 s)で相変態を完了したと仮定できる。したがって、Ni/MEPCM の熱吸収速度は平均で約 2.7 MW m⁻³となる。この速度は LHS を利用した熱交換器や化学蓄熱材の熱交換速度に勝る値であった⁴⁻⁶。この迅速な熱制御は、MEPCM が高密度のエネルギー貯蔵媒体である点、MEPCM に直接接触媒を担持した新規構造が伝熱距離を短縮した点から達成されたと考えられる。

参考文献

1. Nomura, T., Zhu, C., Sheng, N., Saito, G. & Akiyama, T. Microencapsulation of Metal-based Phase Change Material for High-temperature Thermal Energy Storage. *Sci Rep-Uk* 5, doi:doi.org/10.1038/srep09117 (2015).
1. Sheng, N. *et al.* Development of a microencapsulated Al–Si phase change material with high-temperature thermal stability and durability over 3000 cycles. *Journal of Materials Chemistry A* 6, 18143-18153, doi:10.1039/c8ta04708a (2018).
3. Sakamoto, K. Alumina Hydrate and Alumina [Translated from Japanese.]. *Journal of the japan institute of light metals* 22, 295-308 (1972).
4. Zamengo, M., Ryu, J. & Kato, Y. Chemical Heat Storage of Thermal Energy from a Nuclear Reactor by Using a Magnesium Hydroxide/Expanded Graphite Composite Material. *Energy Procedia* 71, 293-305, doi:10.1016/j.egypro.2014.11.882 (2015).
5. Shkatulov, A., Takasu, H., Kato, Y. & Aristov, Y. Thermochemical energy storage by LiNO₃-doped Mg(OH)₂: Rehydration study. *Journal of Energy Storage* 22, 302-310, doi:10.1016/j.est.2019.01.014 (2019).
6. Iwai, Y. Syntax of referencing in *Technology for practical application of heat storage systems and materials* [Translated from Japanese.]. 137-145 (S & T publisher, 2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takahashi Tatsuya, Koide Hiroaki, Sakai Hiroki, Ajito Daisuke, Kurniawan Ade, Kunisada Yuji, Nomura Takahiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Catalyst-loaded micro-encapsulated phase change material for thermal control of exothermic reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 7539
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-86117-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Sakai Hiroki, Sheng Nan, Kurniawan Ade, Akiyama Tomohiro, Nomura Takahiro	4. 巻 265
2. 論文標題 Fabrication of heat storage pellets composed of microencapsulated phase change material for high-temperature applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Energy	6. 最初と最後の頁 114673 ~ 114673
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apenergy.2020.114673	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高橋達也, 小出浩明, 坂井浩紀, 盛楠, Ade Kurniawan, 秋山友宏, 能村貴宏
2. 発表標題 CO2メタネーションの温度制御に向けたNi担持相変化マイクロカプセルの表面改質
3. 学会等名 岡山大学 津島キャンパス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小出浩明, 高橋達也, 坂井浩紀, 能村貴宏, 秋山友宏
2. 発表標題 潜熱/化学蓄熱機能を有するハイブリッド材料の開発
3. 学会等名 令和元年度日本鉄鋼協会日本金属学会両支部合同サマーセッション
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 能村貴宏, SHENG Nan, 坂井浩紀, 高橋達也, 秋山友宏
2. 発表標題 マイクロカプセルPCMを用いた反応熱制御技術の検討
3. 学会等名 第56回 日本伝熱シンポジウム 徳島
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	國貞 雄治 (Kunisada Yuji) (00591075)	北海道大学・工学研究院・助教 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------