

令和元年6月13日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H05567

研究課題名(和文)次世代高温潜熱蓄熱・熱輸送技術の確立

研究課題名(英文)Development of next-generation latent heat storage and transportation technology for high temperature applications

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) 18,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、相変化物質(PCM: Phase Change Material)の固液相変化潜熱を利用して、高密度蓄熱・一定温度熱供給が可能な潜熱蓄熱を基盤とした、高温蓄熱・熱輸送技術の確立を目指した。特に高蓄熱密度・迅速熱応答性・高温潜熱蓄熱熱輸送粒子=マイクロカプセルPCMの開発を主目的とした。検討の結果、Al基合金を中心とする合金においてPCMマイクロカプセルの開発に成功し、使用温度領域のラインナップを拡大できた。また、他の材料とマイクロカプセルのコンポジット化により、ペレットやミリサイズの粒子などのバルク蓄熱材料への展開および触媒反応プロセスへの用途展開が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

開発したマイクロカプセルPCMは、従来の固体顕熱蓄熱材であるセラミックス同様に粒子状、ハニカム状など様々な蓄熱構造体へ成型可能である。即ち、従来の固体顕熱蓄熱の利用形態を引継いだまま蓄熱材としての性能を向上させることができるため、蓄熱・熱輸送技術の新基盤となり得る。また、マイクロカプセルPCMを担体へ担持または他の物質と混合することで、熱制御材としても使用することができる。よって、本研究の成果は顕熱蓄熱技術では達成不可能なエクセルギー再生型エネルギー変換の実現や、更なる「プロセス強化」等、エネルギー学及び関連分野を飛躍的に進展させ、省エネルギー、省資源、省プロセスに大きく貢献する可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Purpose of this study is to develop a next-generation high-temperature heat storage and transportation technology, based on a latent heat storage using phase change material (PCM) which can store and release a large amount of thermal energy at a constant temperature. Especially, a latent heat storage medium (=microencapsulated PCM) with a high-heat storage density, high-speed heat response, and high-temperature operation was mainly developed. As the results of this project, microencapsulated PCM with various operating temperature ranges were developed by using various Al based PCMs. In addition, bulk heat storage media such as pellets and mm size particles, and microencapsulated PCM with catalyst were successfully developed.

研究分野：エネルギー化学工学

キーワード：省エネルギー 蓄熱 セラミックス エクセルギー 熱輸送 マイクロカプセル 潜熱蓄熱 アルミニウム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

エネルギー利用システム高効率化のためには、プロセス排熱を貯蔵・輸送可能な蓄熱・熱輸送プロセスが不可欠である。セラミックスを使う顕熱蓄熱法は、蓄熱粒子、レンガ、ハニカム等の様々な蓄熱体が開発され、現代産業における熱利用プロセスの根幹技術となっているが、低蓄熱密度かつ低熱応答性であるため、排熱を高密度かつ迅速に貯蔵・輸送可能な次世代蓄熱・熱輸送技術の確立が切望されている。

潜熱蓄熱法は PCM の固液相変化潜熱を利用するため顕熱蓄熱と比べて高密度に蓄熱可能である。また相変化温度一定で排熱を回収・輸送・供給が可能のため、低エクセルギー損失プロセスが設計できる。これらの特徴から潜熱蓄熱は顕熱蓄熱に替わる高温蓄熱・熱輸送技術の新基盤となる可能性がある。

PCM は蓄熱時溶融するためカプセル化が必須である。また、エクセルギー再生型エネルギー変換における排熱の循環利用は循環流動層を用いた蓄熱粒子搬送が前提となるため、輸送に適した  $\mu$  オーダーの PCM カプセルが必要となる。即ち、高温 PCM マイクロカプセル開発が蓄熱・熱輸送の技術革新に直結する。しかし、溶融塩や合金等の高温 PCM の腐食性や PCM 融解時の体積膨張に耐え得るカプセル設計は難しく、高温 PCM マイクロカプセル (Micro Encapsulated PCM: MEPCM) 開発は報告されていなかった。

そこで申請者は先行研究にて、高温 MEPCM 開発に着手し、500~650°C の排熱回収に最適な Al-Si 系合金 PCM において成功した。Al を必ず含む合金 PCM のマイクロ粒子をコアとして、1) PCM 融点以下での化成処理による  $Al_2O_3$  の前駆体としての  $AlOOH$  被膜の形成と、2) 融点以上での酸化・熱処理による  $AlOOH$  の  $\alpha$ - $Al_2O_3$  化及び PCM 中 Al の自己酸化被膜化を利用して「コア=合金 PCM - シェル= $\alpha$ - $Al_2O_3$  構造」の MEPCM を実現した。

### 2. 研究の目的

そこで本研究は MEPCM 製造法を様々な合金系に展開し、多様な作動温度を持つ MEPCM 及び MEPCM を含有した蓄熱構造体を開発し、顕熱蓄熱に替わる高温蓄熱・熱輸送の新技术基盤確立を目的とした。

### 3. 研究の方法

Al 基合金をベースとして 1) ターゲット温度に変態温度を持つ PCM 組成の設計、2) PCM 粒子への化成被膜・ $Al_2O_3$  形成機構の解明、3) MEPCM の材料設計と製造条件の最適化及び 4) MEPCM 製造装置の開発を実施した。さらに、5) MEPCM を原材料としたボトムアップ的な手法によるコンポジット体の開発を試みた。

### 4. 研究成果

#### (1) Al-Si-Cu 合金系 MEPCM の開発

##### 実験方法

原料として、Al-29.5mass%Cu-6mass%Si 合金粒子 (<45  $\mu$ m) を用いた。原料粉末を沸騰させた蒸留水中で化成処理し、その後化成処理後の試料を  $O_2$  雰囲気下、900°C で酸化熱処理した。作製した試料の構造、組成、潜熱量を、SEM、EDS、XRD、DSC によって観察、分析し、さらに繰り返し耐久試験を実施した。

##### 結果

Fig. 1 は熱処理後の試料の SEM 画像である。粒子は球状を維持しており、PCM の漏出は見られなかった。EDS による分析から、粒子表面に酸化 Al を主体としたシェルの形成が確認された。また、シェル部に帯状の構造が観察された。Fig. 2 は MEPCM の XRD 測定結果を示す。熱処理後試料の XRD 測定の結果、構成相は  $Al_2Cu$ 、Al、Si、 $CuAl_2O_4$  及び、 $Al_2O_3$  であった。EDS の結果を鑑みると、シェル部は  $\alpha$ - $Al_2O_3$  と判明した。熱処理時の重量変化と併せて、

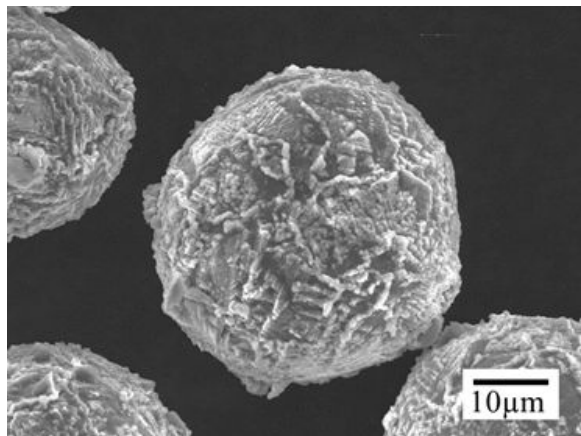


Fig. 1: SEM image of MEPCM after heat-oxidation treatment at 900°C.

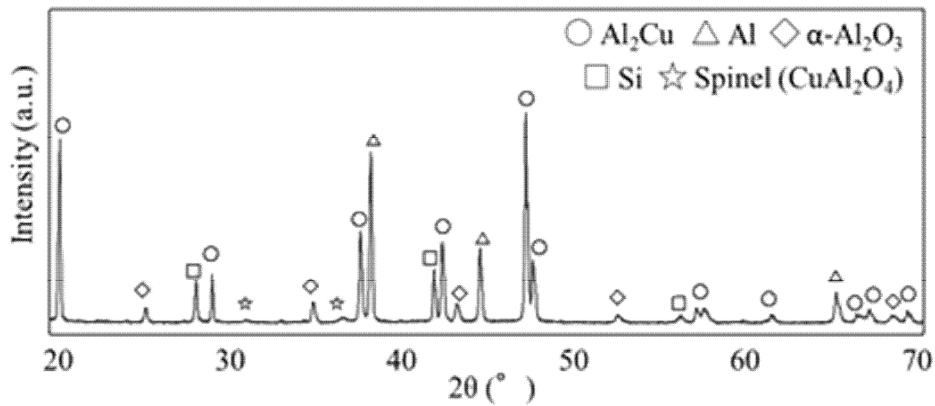


Fig. 2: XRD patterns for the sample after heat-oxidation treatment at 900°C.

内部合金の膨張によるシェルの破損、及び Al の酸化による修復過程によって帯状構造が形成したと推察した。作製した MEPCM の熱処理後、10 回、100 回繰り返し試験後の DSC を測定した。繰り返し試験前の、MEPCM の融点は 519°C、潜熱量は 222 J/g であった。繰り返し試験の結果、10 回、100 回繰り返し後も潜熱量は変化しなかった。SEM による観察でもシェルの破損は見られなかったことから、作製した MEPCM は高い繰り返し耐久性を持つと証明された。以上より、Al-Cu-Si 合金粒子のマイクロカプセル化に成功した。

以上より、Al-29.5mass%Cu-6mass%Si 合金粒子を蒸留水化成処理、及び 900°C で酸化熱処理することによって、MEPCM の作製に成功した。得られた製品は  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主体としたシェルに覆われており、高い潜熱量を持っていた。また、繰り返し耐久性に優れていることが証明された。

## (2) MEPCM コンポジットの開発

### 実験方法

PCM として Al-25 mass%Si 粉を用意し、焼結助剤となるガラスフリットと PCM 原料、MEPCM 前駆体、MEPCM それぞれを 50 mass% 以上になるように混合した。混合粉をダイスによる圧縮でペレット状に、またはパン型造粒器による転動造粒で粒状に成型した。成型体を PCM の融点超の温度で焼成することで蓄熱構造体を作製した。

### 結果

原料 PCM 融点を超える温度で熱処理したにも関わらず、MEPCM 前駆体及び MEPCM を含む成型体で PCM の漏出及び凝集は見られなかった。成型体の内部を SEM で観察すると MEPCM はその形状を保持していることが観察された。XRD で検出された組成は MEPCM と焼結助剤によるもののみであり、MEPCM は焼結助剤と反応せず化学的に安定であった。MEPCM 前駆体または MEPCM を含む成型体の DSC による測定の結果、PCM 融点での吸熱ピークが得られた。試料の潜熱による蓄熱密度は、従来顕熱蓄熱材である SiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の蓄熱密度と比べ 2~3 倍と、極めて高い蓄熱密度を持つことがわかった。

以上は本研究の結果の一例である。MEPCM 製造法を様々な合金系に展開し、多様な作動温度を持つ MEPCM 及び MEPCM を含有した蓄熱構造体の開発に成功した。今後は、MEPCM を利用したマイクロスケールの熱制御に着目するとともに、MEPCM の量産化および用途開発を行う予定である。

## 5 . 主な発表論文等

{ 雑誌論文 } (計 9 件)

Takahiro Nomura, Julalak Yoolerd, Nan Sheng, Hiroki Sakai, Yuta Hasegawa, Miki Haga, Tomohiro Akiyama. "Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core/shell microencapsulated phase change material for high-temperature applications" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 193 (2019) pp.281-286.

DOI: 10.1016/j.solmat.2018.12.023 (査読あり)

Nan Sheng, Chunyu Zhu, Hiroki Sakai, Tomohiro Akiyama, Takahiro Nomura. "Synthesis of Al-25wt% Si@ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Cu microcapsules as phase change materials for high temperature thermal energy storage" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 191 (2019), pp. 141-147.

DOI: 10.1016/j.solmat.2018.11.013 (査読あり)

Nan Sheng, Chunyu Zhu, Genki Saito, Takehito Hiraki, Miki Haga, Yuta Hasegawa, Hiroki Sakai, Tomohiro Akiyama, Takahiro Nomura. "Development of a microencapsulated Al-Si phase change material with high-temperature thermal stability and durability over 3000 cycles" *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6, 18143.

DOI: 10.1039/C8TA04708A ( 査読あり )

Takahiro Nomura, Julalak Yoolerd, Nan Sheng, Hiroki Sakai, Yuta Hasegawa, Miki Haga, Genki Saito, Tomohiro Akiyama. "Microencapsulation of eutectic and hyper-eutectic Al-Si alloy as phase change materials for high-temperature thermal energy storage" Solar Energy Materials and Solar Cells, 187 (2018) pp. 255-262

DOI: 10.1016/j.solmat.2018.08.001 ( 査読あり )

Takahiro Nomura, Nan Sheng, Chunyu Zhu, Genki Saito, Daiki Hanzaki, Takehito Hiraki, Tomohiro Akiyama. "Microencapsulated phase change materials with high heat capacity and high cyclic durability for high-temperature thermal energy storage and transportation" Applied Energy, 188 (2017) pp. 9-18.

DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.11.025 ( 査読あり )

他 4 件 ( いずれも査読あり )

[ 学会発表 ] ( 計 3 7 件 )

坂井浩紀, 芳賀美紀, 長谷川裕太, 盛楠, 秋山友宏, 能村貴宏. 「潜熱蓄熱マイクロカプセルを主原料とした蓄熱ペレットの作製」日本鉄鋼協会 第 177 回春季講演大会 2019 年 3 月.

坂井浩紀, 芳賀美紀, 長谷川裕太, 盛楠, 汪城, 能村貴宏, 秋山友宏. 「高温用粒子状潜熱蓄熱コンポジットの蓄熱性能」化学工学会 第 50 回秋季大会 2018 年 9 月.

芳賀美紀, 坂井浩紀, 長谷川裕太, 盛楠, 秋山友宏, 能村貴宏. 「Al-Si 合金系潜熱蓄熱マイクロカプセル製造における塩基添加の影響」第 55 回 日本伝熱シンポジウム 2018 年 5 月.

Takahiro Nomura, Nan Sheng, Hiroki Sakai, Yuta Hasegawa, Julalak Yoolerd, and Tomohiro Akiyama. "Encapsulation of metallic phase change materials for advanced high-temperature latent heat storage technology" Enerstock 2018, Adana, Turkey. (招待講演)

他 3 3 件

[ 図書 ] ( 計 1 件 )

能村貴宏 ( 分担執筆 ) 鈴木洋 ( 監修 ). 潜熱蓄熱・化学蓄熱・潜熱輸送の最前線 未利用熱利用に向けたサーマルギャップソリューション 第 3 章 高温熱源回収に向けた金属/合金系潜熱蓄熱材料の開発 P.47-58 シーエムシー出版 2016 年

[ 産業財産権 ]

出願状況 ( 計 1 件 )

名称: 潜熱蓄熱体マイクロカプセルの製造法  
発明者: 能村貴宏、秋山友宏、盛楠、半崎大揮  
権利者: 国立大学法人北海道大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2018-518338  
出願年: 2017 年  
国内外の別: 国内

取得状況 ( 計 0 件 )

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年:  
国内外の別:

[ その他 ]

ホームページ等

エネルギーメディア変換材料分野 秋山・能村研究室

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/exergy/>

すごいね!クールラボラトリー

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/office/elo/jp/archives/labo/56541/>

[http://www.mcip.hokudai.ac.jp/cms/cgi-bin/index.pl?page=contents&view\\_category\\_lang=](http://www.mcip.hokudai.ac.jp/cms/cgi-bin/index.pl?page=contents&view_category_lang=)

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。