HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Micro and Nano Scale Structure Design of Sn-Based Phase Change Materials for Thermal Energy Storage [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	ZHU, Shilei
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13782号
Issue Date	2019-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75858
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Zhu_Shilei_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　博士 (工学)　　氏名　ZHU Shilei

審査担当者　主　査　教　授　米澤 徹
副　査　教　授　三浦 誠司
副　査　教　授　岩井 一彦
副　査　特任准教授　Cheng-Yen Wen

学位論文題名

Micro and Nano Scale Structure Design of Sn-Based Phase Change Materials for Thermal Energy Storage
(熱エネルギー貯蔵のための Sn 系相変化材料のマイクロおよびナノスケール構造設計)

相転移材料 (PCM) は、固相—固相、固相—液相の相転移を利用して、機能発現させる材料を指している。熱エネルギー貯蔵 (TES) に関しては、PCM を使用すれば可逆的な相転移により一定温度で熱エネルギーを貯蔵および放出できます。この機能を用いれば、熱エネルギー貯蔵に有効な貯蔵メディアとして使用したり、電子デバイス中での熱管理のためのヒートシンクとしての使用が可能となる。有機化合物や無機塩などの一般的な相転移材料と比較して、金属は高い熱蓄積密度を有し、コンパクトなシステム構築に役立つほか、高い熱伝導率をもっているため、高速での吸熱 (抜熱)・放熱が可能となる。しかしながら、金属容器への合金化や腐食、形態の変化などによる劣化を防ぐために、金属相転移材料は合金化しない物質によってカプセル化して用いる必要がある。本論文は、長期サイクル安定性を持たせることや形態の制御のために金属相転移材料の酸化物によるカプセル化を目指した、Sn 基マイクロ/ナノスケール相転移材料の微細 (ナノ) 構造設計に焦点を当てた。

第 1 章では、この研究の背景と目的をイントロダクションで紹介する。

第 2 章では、シリカをカプセルのシェル材料として選択した Sn 相転移材料の構築について述べた。内包される Sn ナノ粒子の耐熱サイクル安定性を向上させるために、Sn ナノ粒子を内部に含むシリカ (SiO_2) ベースの相転移材料を合成するための容易な方法を提案した。メソポーラス SiO_2 マトリックスへ Sn 前駆体を内包させ閉じ込めた。この複合材料を加熱した水素にさらして内包した Sn 前駆体を還元させ、直径が約 30 nm の均一な Sn ナノ粒子をポーラスシリカ内に得た。これはアモルファスの加水分解した Sn 前駆体が酸化スズとなって、Sn に還元され、高温で溶けた Sn によってポーラスシリカマトリクスが再構成されることで生じていると考えられた。このポーラスシリカは Sn ナノ粒子の合一を効果的に防いでおり、加熱融解—冷却凝結サイクル試験の 2 サイクル目から 100 サイクルの間でほとんど変化しないことが分かった。

第 3 章では、シェル材料として、シリカに比べてより熱伝導率の高いアルミナを選択した。本章ではアルミナカプセル化した金属 Sn 粒子 ($Sn@Al_2O_3$) を相転移材料として構築した。その際に低コストの 2 つの化学物質を原料とし、非常に容易なプロセスで 60 nm から 2μm の広い範囲の大きさのとコアシェル構造を作り上げた。この手法は界面活性剤を不使用でのソルボサーマル合成で酸化スズ粒子を得た後、この粒子のベーマイト処理、空気中での焼成を経て、高温での水素還元によ

り酸化スズを金属 Sn に還元した。酸化スズ粒子へアルミニウム前駆体を浸透させるベーマイト処理が、最終的な $Sn@Al_2O_3$ 粒子という興味深い構造が形成される原因であることが示された。こうしたコアシェル構造形成メカニズムの解明は、金属ナノ粒子をアルミナ中に分布させた構造を得るための新しい手法となると考えられる。得られた $Sn@Al_2O_3$ 粒子は、相転移成分の含有率が高い (92.37 重量パーセント) だけでなく、大気雰囲気での 100 回の溶融凍結サイクル試験を行っても常に安定した熱挙動を示し、形態変化を生じなかった。この粒子は 100 から 300 ℃の範囲での迅速な熱エネルギー貯蔵材料となることを示した。

第 4 章では、酸化スズ内包シリカ中空ナノ構造の形成が、高温その場透過型電子顕微鏡観察によって $Sn@SiO_2$ コアシェルナノ粒子内における高温での液体状態の Sn コアの拡散と、その後の SiO_2 との相互作用によって発生することを初めて実証した。高温その場 TEM 観察結果では、コアシェル Sn @ SiO_2 ナノ粒子から、空間を有する York シェル型 $Sn@SiO_2$ ナノ粒子へナノ構造が変化し、さらに中空 $SnO_2@SiO_2$ へと変換していくことが観察された。最初のコアシェル $Sn@SiO_2$ ナノ粒子から、シリカシェル内への溶融した金属 Sn の拡散、そして、シリカのダングリングボンドとの相互作用で Sn が固定されていく様子が示された。このアプローチは、York シェル構造や中空ナノ構造の設計と合成のための方法論を確立した。これによって相転移材料設計だけでなく触媒、バッテリーなどの分野にも応用できる、より複雑なナノ構造の製造法に対する新しい戦略を提供することが分かった。

これを要するに、著者は、Sn ナノ粒子をコアとし、その周りを金属酸化物でコーティングしたコアシェルナノカプセル型相転移材料の開発法を提案し、得られた材料が相転移挙動を繰り返し安定に行えるものであることを見出した。また、加熱 TEM その場観察により、一定の条件で、酸化スズ、シリカ共存中空粒子の出現についても考察しするなどコアシェルナノカプセルの高温挙動についても知見を得た。こうした成果は熱輸送などに用いる相転移材料についての有益な知見を得たものであり、材料科学の進歩に貢献するところ大なるものがある. よって著者は, 北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。