



Title	高温用潜熱蓄熱・熱輸送粒子の開発
Author(s)	能村, 貴宏; 朱, 春宇; 盛, 楠 他
Description	会議情報 主催: 一般社団法人 日本エネルギー学会 後援: 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 会議名: 第24回日本エネルギー学会大会 開催地: 北海道 札幌コンベンションセンター 開催日: 2015/08/03 - 2015/08/04
Citation	日本エネルギー学会大会講演要旨集, 24, 196-197 https://doi.org/10.20550/jietaikaioushi.24.0_196
Issue Date	2015-07-27
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77567
Type	conference paper
File Information	energy 24 196-197.pdf



(北海道大学大学院・工学研究院) ○能村貴宏, 朱春宇, 盛楠, 半崎大揮, 秋山友宏

Development of High-temperature Latent Heat Storage/Transportation Particle

○Takahiro NOMURA, Chunyu ZHU, Sheng Nan, Daiki HANZAKI,
Tomohiro AKIYAMA (Faculty of engineering, Hokkaido University)

SUMMARY

We developed a core-shell type microencapsulated phase change material (MEPCM) which has high storage density for high temperature ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) applications. Al-Si alloy with melting temperature of $577\text{ }^{\circ}\text{C}$ was selected as a PCM. The MEPCM was prepared in two steps: (1) the formation of an AlOOH shell on the PCM particles using a boehmite treatment, and (2) heat-oxidation treatment in an O_2 atmosphere to form a stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ shell. As results, the MEPCM covered with dense $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ shells were successfully prepared and it presented a melting point of $573\text{ }^{\circ}\text{C}$, latent heat of 247 J g^{-1} , and good cyclic performance. These results indicated the possibility of using MEPCM at high temperatures. The MEPCM developed in this study has great promise in future energy and chemical processes, such as exergy recuperation and process intensification.

[1] 緒言

コプロダクションシステムや次世代石炭ガス化燃料電池複合発電の基盤となるエクセルギー再生型エネルギー変換技術には、プロセス排熱を高密度に貯蔵・輸送可能な熱輸送媒体粒子の開発が不可欠である¹⁾。そこで我々は相変化物質 (Phase Change Material: PCM) の固液相変化潜熱で熱貯蔵・熱供給する潜熱蓄熱法に着目した。潜熱蓄熱法は高密度蓄熱、熱源の恒温化、及び繰り返し耐久性の観点から魅力的である²⁾。PCM は蓄熱時溶融するため、液体 PCM 漏出防止用の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¹⁾、輸送に適した μm オーダーの PCM カプセル (= 潜熱蓄熱・熱輸送粒子) が必要となる。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 マイクロカプセル化技術は未確立である。そこで本研究では Al 基合金系 PCM を用いて、化成処理と酸化処理によるコア (= PCM) - シェル (= 酸化被膜) 構造の PCM マイクロカプセル開発を検討した。

[2] 実験

PCM として、ディスクアトマイズ法で製造された

真球状の Al-25wt%Si マイクロ粒子 (融点: $577\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、粒径: $< 42\mu\text{m}$) を使用した。本研究では化成被膜処理と酸化処理を用いて PCM のマイクロカプセル化を試みた。まず、沸騰した蒸留水中に Al-25wt%Si 粒子を投入し、3h 化成被膜処理をした。これは粒子表面に Al_2O_3 の前駆体としての AlOOH 形成を狙った処理である。次に、化成被膜処理後の粒子を純酸素雰囲気下で $930\text{--}1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、6h 熱処理・酸化処理して製品を得た。SEM-EDS (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive x-ray Spectroscopy)、XRD (X-ray diffraction)、及び DSC (Differential Scanning Calorimetry)、にて製品の構造観察、相の同定、及び蓄熱性能の測定を実施した。また、空気雰囲気下、 $500\leftrightarrow 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ の蓄放熱サイクルを 10 回繰り返し、製造した PCM マイクロカプセルの繰り返し耐久性を調査した。

[3] 結果と考察

Fig. 1 a) - d) は製品の SEM 観察結果を示す。Fig. 1 a, b) より、原料 PCM の融点 ($577\text{ }^{\circ}\text{C}$) 以上の温度で熱・酸化処理したにも関わらず、製品からの PCM の漏出はなく、全ての製品が球形を維持した。また、Fig. 1 c) より製品の表面にはラメラ状の緻密な構造を持つ被膜 (= シェル) の生成が観察された。以上より、Al-Si 合金粒子への化成被膜処理と酸化処理

を用いることで、高温用 PCM のマイクロカプセル化に成功した。

Fig. 2 は製品 PCM マイクロカプセルの a) 断面 SEM 及び EDS による b) Al、c) Si、d) O の元素マッピング結果を示す。製品の外表面には Al と O のみが検出されたが、Si は検出されなかった。即ち、マイクロカプセルのシェルは Al の酸化物のみで構成されていた。これは、Al の酸化物生成自由エネルギーが Si のそれよりも低く、Al が選択的に酸化されたためである。この Al_2O_3 単相シェルは機械的特性上極めて有利である。なぜなら Al_2O_3 と SiO_2 が混在するシェルの場合、両者の熱膨張率の違いからシェルの強度が低下する可能性がある。また、製品の XRD 測定の結果、シェル部は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみで構成されていることがわかった。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は熱力学的に最も安定な Al_2O_3 相であり、熔融 PCM（ここでは熔融 Al-Si 合金）に対して十分な耐腐食性が期待できる。以上より、本研究は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単相で構成されたシェルを持つ機械的及び化学的特性に優れた PCM マイクロカプセルの製造に成功した。

Fig. 3 a) は PCM マイクロカプセルと蓄放熱サイクルを 10 回繰り返した後の PCM マイクロカプセルの DSC 曲線を示す。製品である PCM マイクロカプセルの潜熱量は 247 J g^{-1} であり、原料である Al-25wt%Si（潜熱量： 432 J g^{-1} ）に対して約 57 % の潜熱量を保持していた。この潜熱量、即ち蓄熱量は従来のケイ砂や Al_2O_3 等の熱輸送粒子と比べて、はるかに高密度であった。また、蓄放熱サイクル後も融点、潜熱量はほとんど変化しなかった。さらに、Fig. 3 b) は蓄熱放熱サイクルを 10 回繰り返した後の PCM マイクロカプセルの SEM 画像を示す。繰り返し後もカプセルの破損や PCM の漏出はなく、本研究で作成した PCM マイクロカプセルは優れた繰り返し耐久性を示した。

[4] 結言

本研究は Al-Si 系 PCM を用い、化成処理と酸化処理による PCM マイクロカプセル開発を検討し、以下の知見を得た。

- (1) Al-Si 合金粒子への化成被膜処理と酸化処理により高温用 PCM のマイクロカプセル化に成功した。
- (2) 作成した PCM マイクロカプセルのシェル部は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単相で構成されていた。
- (3) 作成した PCM マイクロカプセルは優れた繰り返し耐久性を示した。

本研究で開発した PCM マイクロカプセルは高蓄熱密度を有する蓄熱・熱輸送粒子としての使用が期待でき、エクセルギー再生型エネルギー変換技術の実現を促進する可能性がある。

【引用文献】 1) Guan, G. ; Fushimi, C.; Tsutsumi, A. ; Ishizuka, M. ; Matsuda, S. ; Hatano, H. ; Suzuki, Y. : Particuology, 8, 602-606 (2010) 2) Nomura, T. ; Akiyama, T. : KagakuKogyo, 64, 38-47 (2013) 3) Nomura T. ; Zhu, C. ; Sheng, N. ; Saito, G. ; Akiyama, T. : Sci. Rep., 5, 9117 (2015)

【謝辞】 本研究は、公益財団法人岩谷直治記念財団第 41 回（平成 26 年度）「岩谷科学技術研究助成」及び JSPS 科研費 15H05567（若手研究（A））の助成を受けたものです。

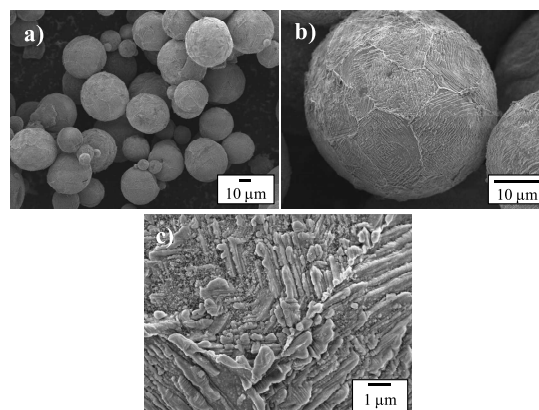


Fig. 1 SEM images of products³⁾.

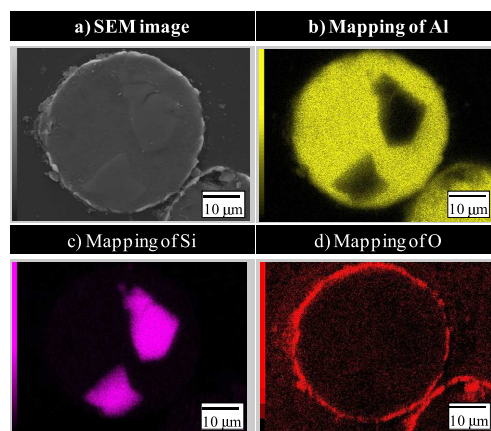


Fig. 2 EDS elemental mapping of the products using the cross-section³⁾.

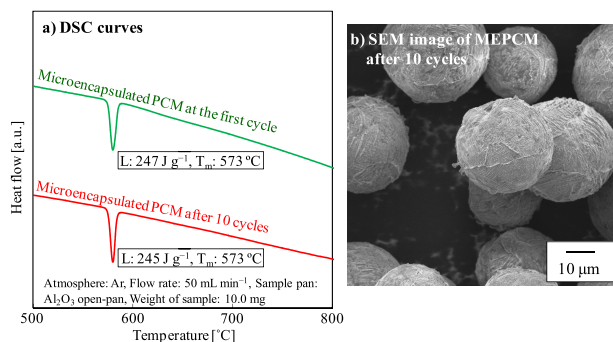


Fig. 3 a) DSC curves of as the product and that after cyclic test, b) SEM image of the products after cyclic test³⁾.