HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Zn-Al Alloy as Phase Change Material [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	川口, 貴大
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15838号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92140
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Takahiro_Kawaguchi_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　川口　貴大

審査担当者　主　査　准教授　能村 貴宏
副　査　教　授　林 重成
副　査　教　授　渡辺 精一

学位論文題名

Study on Zn-Al Alloy as Phase Change Material
(相変化物質としての Zn-Al 合金に関する研究)

太陽光発電や風力発電などの変動性再生可能エネルギーの導入拡大に伴い、蓄エネルギー技術の必要性が急速に拡大している。また、産業のエネルギー消費の大半を占める熱需要と、これら再生可能エネルギー利用との連携が求められている。そこで本論文では、蓄エネルギー技術および熱利用を中心としたエネルギーマネジメント技術の中核となりうる中高温領域の蓄熱技術の確立を目的とした。より具体的には、相変化物質 (Phase Change Material, PCM) としての Zn-Al 系合金を提案し、その利用法の確立に取り組んだ。

本論文は全 5 章から構成されている。

第 1 章では、蓄熱技術の概論を述べ、中高温域において合金系相変化物質 (Phase change material, PCM) の固液相変化を利用した潜熱蓄熱が高密度蓄熱の観点で有望であることを論じた。さらに、Zn-Al 系合金が中高温 PCM として有望であり、その利用には合金マイクロ粒子表面を酸化物で覆った相変化マイクロカプセル (Microencapsulated PCM, MEPCM) 化および成形技術の確立が必要であることを説明し、本研究の目的を明らかにした。

第 2 章は Zn-10 および-30 mass%Al 合金をコアとした MEPCM の開発およびその性能について検討した。第 1 節では、Zn-30 mass% Al 合金粒子への化成皮膜処理と熱・酸化処理を組み合わせた MEPCM の製造方法を提示した。化成皮膜処理後の試料表面には AlOOH 被膜、熱酸化処理後には ZnO と Al_2O_3 の二重被膜が形成し、MEPCM 化が確認できた。第 2 節では、MEPCM の繰り返し耐久性向上を目的とした製造方法の改良について述べている。化成皮膜処理時に $Al(OH)_3$ を添加すること、さらには晶析処理を前節で提案した基本プロセスに追加することで、製品の皮膜は ZnO、$ZnAl_2O_4$、γ-Al_2O_3 の三重構造、または $ZnAl_2O_4$ と γ-Al_2O_3 の二重構造となった。この製品は 100 回の繰り返し耐久性試験後も形状と潜熱量を保持していたことから、高耐久性の MEPCM の開発が達成された。第 3 節では作動温度が約 380ºC の Zn-10mass% Al 合金をコアとした MEPCM の開発について述べている。ここでは、高速気流中衝撃 (high-speed impact blending, HIB) 法によりシェル前駆体としての AlOOH 微粒子を合金表面に固着させ、さらに熱処理を加えることで MEPCM の作製を検討した。HIB 処理後の試料では、合金表面に Zn ナノ粒子を含む AlOOH 被膜の形成が確認された。また、800ºC、3 h の熱酸化処理後、ZnO ナノ粒子を含む α-Al_2O_3 ベースの酸化被膜が得られた。作製した MEPCM の潜熱量と蓄熱温度はそれぞれ 381-428 ºC 及び 82-87 J g^{-1} であり、300 回の繰り返し試験後もその形状と潜熱量を保持していた。緻密かつ高強度の α-Al_2O_3 被膜の存在により MEPCM は高い繰り返し耐久性を有していたと考えられる。以上よ

り、Zn-10、30 mass%Al をコアとした MEPCM の開発に成功するとともに、それぞれの被膜形成メカニズムを明らかにした。

第 3 章では、開発した Zn-Al 系 MEPCM を原料とした潜熱蓄熱コンポジットの開発を検討している。MEPCM は酸化被膜の存在によりセラミックス粒子としての取り扱いが可能である。そこで Zn-30 mass% Al MEPCM とガラスフリットの混合及び焼結による円柱状の潜熱蓄熱コンポジットの開発を試みた。30 または 50 vol% の MEPCM をガラスフリットと混合し、ペレット状に成形後、熱処理することで潜熱蓄熱コンポジットを作製した。潜熱蓄熱コンポジットの断面観察結果から、焼結助剤であるガラスフリットのマトリクスの中に MEPCM が分散した構造を確認した。さらに MEPCM の ZnO 被膜とガラスフリットの界面には Zn と B を含む混合酸化物が存在することが明らかとなった。潜熱蓄熱コンポジットの形状は 1000 回の蓄放熱繰り返し耐久性試験後も保持され、潜熱量は約 88% が維持されていた。ガラスフリットが MEPCM を取り囲み、保護相として機能することで良好な繰り返し耐久性を獲得できることがわかった。以上より、中高温域で蓄熱可能な潜熱蓄熱コンポジットの開発に成功した。

第 4 章では、電熱変換と潜熱蓄熱機能を有する蓄熱抵抗体の開発を検討している。Zn-30 mass% Al MEPCM は ZnO を最表面に有するため、通電による抵抗加熱と合金 PCM による潜熱蓄熱機能を同時に有すると着想し、MEPCM とガラスフリットを混合及び焼結した潜熱蓄熱コンポジットを作製し、通電試験を実施した。コンポジットは通電により 590ºC までの昇温が確認され、冷却時には 470ºC 及び 220ºC で相変化潜熱による温度停滞を示した。また、通電による繰り返し利用 10 回後も試料の相変化温度および潜熱量にはほとんど変化が無いことが確認された。以上より、Zn-Al 系 MEPCM を主構成材料とする蓄熱抵抗体の開発に成功した。

第 5 章は本論文の総括である。

これを要するに、著者は中高温用相変化物質として Zn-Al 系合金を新たに見出し、そのマイクロカプセル化およびコンポジット化技術を確立するとともに、潜熱蓄熱機能と電熱変換機能を有する蓄熱抵抗体を新たに提案し開発した。本成果は、材料科学および蓄熱工学の分野における工学的および学術的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。