



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on the Functional Performance Enhancement of Aluminum-Based Phase Change Materials and Their Supercooling Phenomena
Author(s)	清水, 友斗
Description	この博士論文の全文は利用可能日以降に公開されます。
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16831号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16831
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99676
Type	doctoral thesis
File Information	Yuto_Shimizu_abstract.pdf, 論文内容の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 清水 友斗

学 位 論 文 題 名

Study on the Functional Performance Enhancement of Aluminum-Based Phase Change Materials and Their Supercooling Phenomena

(Al 基相変化材料の高機能化およびその過冷却現象に関する研究)

本論文は、次世代蓄熱技術として期待される高温潜熱蓄熱の発展に資する Al 基相変化材料 (Phase change materials: PCM) の研究に取り組んだ。

第一章は本研究の背景である。カーボンニュートラルの実現に向けた再生可能エネルギーや産業廃熱のさらなる活用には、熱エネルギー貯蔵技術の高度化が必須である。その技術として PCM を用いた潜熱蓄熱は高い蓄熱密度や融点一定での熱制御性を有することから魅力的である。特に、高い蓄熱密度と熱伝導性を合わせ持つ Al 基合金系 PCM をセラミックスシェルで覆った相変化マイクロカプセル (Microencapsulated PCM: MEPCM) は、成型性やハンドリング性をも備えた有望な高温潜熱蓄熱材料である。その一方、既往の研究では作動温度域の選択肢が限定的であること、MEPCM 複合体の機械的強度への懸念、粒子間空隙による蓄熱密度や伝熱性能の低下、そして顕著な過冷却促進現象など、多くの課題が存在している。本研究ではこれらの課題に対し、新規 Al 基合金系 PCM の基礎検討や MEPCM 化、MEPCM 複合体の開発と熱的・機械的特性の評価、さらに過冷却促進メカニズムの検討を行い、次世代高温潜熱蓄熱技術の材料科学的基盤を拡充することを目的とした。

第 2 章では、Al-Si-Fe 合金およびダイカスト用 Al 合金である ADC12 を最高約 600-620 °C で作動する PCM 候補として検討した。本温度域における新規 PCM の開発は Power-to-Heat-to-Power 型蓄エネルギーの 1 つの目的である超々臨界蒸気タービンの再利用などの高温用途に求められている。合金系 PCM の熱物性および熱サイクル耐久性を評価した結果、これらは両者ともに優れた蓄熱性能を有し、適切な雰囲気条件下で高い熱サイクル耐久性を有することが明らかになった。さらに、本成果は双方の合金系 PCM が従来の顕熱蓄熱材の 2 倍以上の蓄熱密度 (体積当たり、 $\Delta T = 300$ °C) を実現し、さらに高い熱伝導率を有することを示した。従って、PCM として Al-Si-Fe 合金および ADC12 を用いた高温潜熱蓄熱では既往の顕熱蓄熱システムよりもコンパクトかつ高蓄熱容量な蓄熱熱交換システムを開発できる可能性がある。

第 3 章では、640 °C および 520 °C に共晶温度をもつ Al-Ni 系および Al-Cu-Si 系の 2 種類の共晶合金のマイクロカプセル化を報告した。これらの成果により、化成処理と熱酸化処理を組み合わせた二段階のマイクロカプセル化手法が、粒子形状や合金組成が異なる多様な Al 合金粒子に適用できることが示された。特に Al-Cu-Si に関しては、520 °C の新たな作動温度域の PCM を開発しただけでなく、3 元系 PCM のマイクロカプセル化に関する初の研究例である点にも大きな意義がある。本研究成果は中高温潜熱蓄熱に適用可能な MEPCM 作動温度の選択肢を拡充し、本カプセル化手法での今後の PCM コア合金の設計指針となり得る。

第 4 章では、第 3 章の粉体ベースの MEPCM 開発から一步進め、応用を見据えた MEPCM 複合体開発へと展開した。Al-Cu-Si 合金系 MEPCM を母材としたペレット型蓄熱コンポジットを作製

し、その機械的強度および破壊挙動を、PCM コアが融解している共晶温度以上の温度域を含めて評価した。その結果、PCM コアが液相状態でさえ、MEPCM 複合体は普通コンクリートと同等の圧縮強度を保持した。さらに、内部の PCM コアが固相と液相の違いで圧壊メカニズムが明確に変化することも明らかにした。また、熔融硝酸塩による液体顕熱蓄熱と Al-Cu-Si 合金系 MEPCM による潜熱蓄熱を組み合わせた新たな液体顕熱/合金系潜熱ハイブリッド蓄熱のコンセプトを着想し、そのハイブリッド蓄熱材の蓄熱性能と化学的安定性を検討した。MEPCM は熔融硝酸塩中でも潜熱材料として機能を示し、熱サイクルや高温保持試験後も蓄熱性能を保持した。本ハイブリッド蓄熱材料は各単体の利用よりも熱伝導率と体積基準での蓄熱密度の両方において優れた性能を示した。本章で得たペレット状 MEPCM コンポジットと液体顕熱/合金系潜熱ハイブリッド蓄熱材料に関する知見は、Al 基 MEPCM 複合材を搭載した充填層型潜熱蓄熱システムの信頼性の担保や技術的な発展、ならびに既存の熔融塩顕熱蓄熱技術のさらなる高度化に向けた新たな可能性を示している。

第 5 章では、純度の異なる純 Al 系 MEPCM および Al-Cu-Si 合金系 MEPCM を用いて、MEPCM における過冷却挙動を調査した。純度 99.99% の Al 原料粉末から作製した Al コア/ α - Al_2O_3 シェル構造の MEPCM には約 115 °C の大きな過冷却が生じた。この現象は凝固工学で知られる小滴法に類似した現象であると考察した。また、 α - Al_2O_3 は Al の不均質核生成サイトとして不適であるため、Al と α - Al_2O_3 シェルのみから成る Al 系 MEPCM ではコアシェル界面が有効な核生成サイトにならないことを示した。なお、純度が比較的低い 99.8% の Al コアを用いた場合、その過冷却は過熱の影響を強く受けることが明らかになった。Al 系 MEPCM は 800 °C 以下から冷却すると概ね 20-30 °C 程度の過冷度で主に凝固するが、900 °C 以上の温度から冷却すると高純度 Al 系 MEPCM と同等の約 115 °C の過冷却がほとんど全ての粒子で生じた。過熱による過冷却への同様の影響は Al-Cu-Si 合金にも観察された。これは小滴法の原理とともに Al 合金融体内の不純物や合金成分由来のナノクラスターの過熱による粒度分布の変化がもたらす効果であると推察された。これらの成果から、潜熱蓄熱において重要な放熱温度の変化に関する知見を得た。さらに、これらの結果は MEPCM においては徐冷した場合であっても、Al および Al 合金系 MEPCM のコア内部では深い過冷却が生じ、非平衡凝固組織が形成され得ることを示している。従来の金属材料において深い過冷却状態を得て非平衡凝固させる一般的な手法は急冷であるため、MEPCM において徐冷条件でさえ生じる大きな過冷却現象は蓄熱材料のみならず、凝固工学や材料科学の分野に新たな知見を提供する可能性を有している。

第 6 章は本論文の総括である。本研究を通じて得られた成果は Al 基 PCM および MEPCM を基盤とした次世代潜熱蓄熱・熱制御技術の発展に寄与することが期待される。