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_review.pdf, 審査の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

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　　清水　友斗

審査担当者　主　査　教　授　　能村 貴宏
　　　　　　副　査　教　授　　大野 宗一
　　　　　　副　査　教　授　　林 重成
　　　　　　副　査　教　授　　坂口 紀史

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、「Study on the Functional Performance Enhancement of Aluminum-Based Phase Change Materials and Their Supercooling Phenomena (和訳: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)」と題し、次世代蓄熱材料として期待されている Al 基相変化材料 (Phase change materials: PCM) の高機能化に資する材料開発および Al 基 PCM の性能に大きな影響をおよぼす過冷却現象の解明を目的とした研究である。全 6 章より構成されている。

第 1 章は緒言であり、本研究の背景および目的を述べている。再生可能エネルギーや産業廃熱の利活用を促進できる高温蓄熱技術において、高蓄熱密度と高熱伝導性を兼ね備える 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にも優れた有望な潜熱蓄熱材料であることが説明されている。その一方、MEPCM の作動温度域の拡張、MEPCM 複合体の機械的強度の検討、粒子充填型システム構成時の蓄熱密度や有効熱伝導率の改善方法の検討、および MEPCM 化による PCM の過冷却促進現象の解明など、社会実装に向けては多くの課題が存在することが論じられている。これらの背景を受け、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、さらには過冷却促進メカニズムの解明し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が本論文の目的として示されている。

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、カルノーバッテリーに適した約 600-620 ℃で作動する新たな PCM 候補として検討している。合金系 PCM の熱物性および熱サイクル耐久性を評価し、両材料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、さらに従来の顕熱蓄熱材の 2 倍以上の蓄熱密度 (体積当たり、ΔT = 300 ℃) を持ち、高温下でも高い熱伝導率を有することを明らかにしている。以上の成果から、Al-Si-Fe 合金および ADC12 は優れた性能を持つ PCM として利用できることが示されている。

第 3 章では、640 ℃および 520 ℃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 MEPCM 化を検討している。粒子形状や合金組成が異なる多様な Al 合金粒子であっても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によりこれらの共晶合金の MEPCM 化を達成できることが示されている。特に、Al-Cu-Si の MEPCM 化は金属合金に限らず三元系 PCM の MEPCM 化に関する初の研究例であり、中高温潜熱蓄熱に適用可能な MEPCM 作

動温度の選択肢を拡大する有意義な成果である。

第 4 章では、MEPCM 複合体開発について検討している。Al-Cu-Si 合金系 MEPCM を母材としたペレット型 MEPCM 複合体の機械的強度および破壊挙動を、室温から PCM コアの共晶温度を超えた温度領域において評価している。結果として、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有することを明らかにしている。また、溶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材のコンセプトを提案し、そのハイブリッド蓄熱材の蓄熱性能と化学的安定性を実験的に検討している。MEPCM は溶融硝酸塩中でも潜熱蓄熱材料として機能し、熱サイクルや高温保持試験後も蓄熱性能を保持できることが示されている。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向上や、既存の溶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すものである。

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の解明を試みている。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 ℃の大きな過冷却が生じることを発見し、凝固工学で知られる小滴法に類似した現象であることが論じられている。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が示されている。さらに、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を明らかにしている。Al 系 MEPCM は 800 ℃以下から冷却すると概ね 20-30 ℃程度の過冷度で凝固するが、900 ℃以上の温度から冷却すると高純度 Al 系 MEPCM と同等の約 115 ℃の過冷却がほとんど全ての粒子で生じることが示されている。この過熱による過冷却への同様の影響は Al-Cu-Si 合金にも観察されることが示されており、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ことが議論されている。これらの結果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事実を示している。よって、この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。

以上要するに本論文では、Al 基 PCM の高機能化に資する材料開発、Al 基 PCM を搭載したシステムの信頼性向上や高度化、Al 基 PCM の性能に大きな影響をおよぼす過冷却現象の解明に関する新たな知見が示されている。これらの成果は、Al 基 PCM を利用した高温潜熱蓄熱の技術基盤確立さらにはマイクロカプセル内に閉じ込められた Al 基合金の凝固現象の解明に資するものであり、エネルギー化学工学および材料科学の発展に多大な貢献をなすものと認められる。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。