16123

新規金属潜熱蓄熱粉システムの開発

Development of New Metal Latent Heat Storage System

研究代表者 Research leader: 米澤 徹 Tetsu YONEZAWA

北海道大学大学院工学研究院 教授

Faculty of Engineering, Hokkaido University, Professor

E-mail: tetsu@eng.hokudai.ac.jp

抄 録

熱マネジメントを可能とする金属ナノ粒子潜熱蓄熱粉システムを構築する研究を行う。既存の有機材料では応用が困難な中温度領域（200℃～400℃）を目指し、高熱伝導率で抜熱効果が優れる低融点金属や合金のナノ粒子を潜熱蓄熱材として利用する。例えば、マフラーの熱をエンジン部に輸送するなどの、PCMを用いた熱輸送システムへと展開することを目標としている。具体的には、金属酸化物と金属をベースとしたコアシェル型コンポジットナノ粉体を作製し、それを液中に分散させて用いる。本研究では、スズナノ粒子をシリカなどでコーティングしたコアシェル型ナノコンポジットを作製し、その微細構造を検証し、熱挙動について検討を重ねた。そして、得られたコアシェル型ナノコンポジットは、高温時のスズの融合・焼結を防ぐことが可能で、溶解凝固繰り返し100サイクルまで顕著な変化を見せなかった。

ABSTRACT

We report here the preparation of metal/metal oxide core-shell particles as phase-change materials (PCM) which work as a latent heat storage system. In this study, silica-coated tin nanoparticles have been prepared. Sn nanoparticles were distributed inside for enhancing the thermal cyclic stability. After immersing the solution of Sn precursor, silica matrix was treated by hydrogen thermal reduction to obtain Sn@p-SiO₂ nanoparticles. The porous silica matrix effectively prevented the coalescence or sintering of the Sn nanoparticles. The product did not show considerable changes in melting behavior up to 100th cycle of a freeze–melt cycle test.

研究背景と目的

排熱として廃棄される未利用エネルギーを有効活用するために、既存の有機材料では利用することが難しい中温度領域、具体的には200℃～400℃程度の領域の熱の活用をめざして、高

い伝導率をもち、優れた抜熱効果も期待できる低融点金属ならびに合金ナノ粒子の潜熱蓄熱材への応用について検討を行う。

低融点金属は、このような中温度領域に用いられる蓄熱・熱マネジメントのためのPCM (Phase Change Materials) として非常に有望で

ある (Hyun D.C. et al., 2014). つまり, ①金属は蓄熱媒体として高い熱伝導率を持つため, 迅速な放熱を行うことができる; 金属の高体積密度は小さい蓄熱媒体の形成を可能とする; という特徴を有する材料である (Pielichowska and Pielichowski, 2014; Nomura T. et al., 2015), そこで, この PCM としての金属をナノ粒子化し, 液体媒体に分散させて用いることができれば, 蓄熱ナノ流体として, 優れた熱伝達媒体として用いることが可能であると考えられる (図 1).

しかしながら, 蓄熱・放熱の操作中にこの PCM 金属が液相・固相と変化することから, 粒子が焼結されることによってコロイド状態としてのナノ流体の安定性が低下し, 蓄熱サイクルを悪くしてしまう. そのために, 個々のナノ粒子が常に独立して分散している必要がある. そのためには, 金属ナノ粒子の外部に不活性な固体シェル層を形成することが必要である. また, Bi ナノ粒子を高融点金属である銀マトリックスや耐熱ポリマーであるポリイミドマトリックスに包埋した例も報告されている.

そこで本研究では, スズを PCM 材料として用い, ポーラスシリカを用いてスズナノ粒子の独立性を担保してナノ流体を得ることを試みた. この手法は, 様々な金属を用いることができる可能性が高い汎用的な手法である. また, ポーラスシリカは表面修飾が容易で親水性・疎水性両方の溶媒への分散が簡単にできることが期待される. 本研究ではスズナノ粒子の合成は化学還元法によって行うこととした. 我々はスズの液相化学還元法による合成についても報告しているが (Shirai H. et al., 2016), 本研究では水素還元法によって包埋させることを検討した.

研 究 方 法

1. 原料

金属ナノ粒子として, スズナノ粒子を用いることとした. スズナノ粒子は化学 (水素) 還元法によって合成した. また, コーティングする金属酸化物としてポーラスシリカを作成して用いた.

スズ源として無水塩化スズ (II) (純正化学) を用いた. アンモニア水, 1-プロパノール (純正化学), エタノールは精製せずに用いた. 保護界面活性剤としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB, 東京化成) を使用した. コーティングのためのシリカ原料はテトラエチルオルトシリケート (TEOS, 和光純薬) を用いた. 水は超純水 (オルガノ) を使用した.

2. ナノ粒子の合成

ポーラスシリカは文献の方法に従って合成した (Yu Q. et al., 2011). 簡潔に説明する. 4.8 g の CTAB を 160 cm³ のエタノールと 240 cm³ の水との混合溶媒に溶解した. 続いて, 3.2 cm³ のアンモニア水溶液および 6.4 cm³ の TEOS をこの CTAB 界面活性剤溶液に添加した. この混合反応溶液を 4 時間攪拌しシリカ球を得た. 次に, 得られたポーラスシリカ球は遠心装置を用いて毎分 8000 回転で 10 分間の遠心分離を行い, 上澄みを取り除いた後, 1-プロパノールで洗浄した. 得られた粉末は 1 晩真空乾燥した.

次にこのシリカにスズを包埋させた. この典型例について以下に述べる. 上記のように調製したポーラスシリカ 0.1 g を水に分散させて, さらに適切量の塩化スズ (II) を加えて 30 分

Fig. 1 Schematic illustration of nanofluid containing phase change material (PCM) nanoparticles.

間超音波処理した。その後、6時間攪拌した。このようにして合成したスズ前駆体を担持したポーラスシリカを遠心分離機を用いて毎分10000回転で遠心分離して回収し、水と1-プロパノールで洗浄した後、真空乾燥した。

得られた白色の乾燥スズ担持ポーラスシリカ粉末をアルミナボートに写し、管状炉中で3%水素（窒素希釈）気流下で260°C～550°Cの温度で6時間還元操作をした。最大収率は63%程度であった。

3. 解析

ナノ粒子の形、大きさ、金属・金属酸化物の構造については透過型電子顕微鏡（TEM, JEOL JEM-2000CX, 加速電圧 200 kV）を用いて観察した。結晶構造については、X線回折（リガク・ミニフレックス II）を用いて解析を行った。結晶子サイズについてはXRDのピークからシェラーの式を用いて算出した。X線光電子分光（XPS, JEOL JPS-9200）を用いてスズの電子状態やシリカの厚みなどを検討した。熱分析・DTA（TG-DTA カーブ）は島津 DTG-60Hを用いてアルミナパンを試料台として用いて検討した。還元性ガスを用いるときには、TG-DTA装置の検出部に3%水素ガス（窒素希釈）を毎分100 cm³ 流した。加熱速度は毎分5°Cであった。融解－凝固サイクル試験は、示差走査熱量計（DSC, TA インストルメンツ DSC2500 熱量計）を用いて測定した。測定環境は、99.995% 窒素ガスを毎分50 cm³ 流して測定した。

研 究 成 果

1. Sn@p-SiO₂ ナノ粒子の合成

調製直後のポーラスシリカ粉末のXRDパターンはアモルファス構造を示していた。20°から30°にみられる幅広いピークはこのアモルファスシリカ構造を示している（図2）。

透過型電子顕微鏡（TEM）で得られたナノ粒子の構造を観察した結果、ポーラスシリカの大きさは400 nm程度の直径を有していた。ス

Fig. 2 X-ray diffractogram (XRD) of Sn@p-SiO₂ nanoparticles. Broad peak between 20° to 30° indicate amorphous SiO₂. Sharp peaks are corresponding to those of β-Sn.

ズを3%水素雰囲気下で還元したところ、ポーラスシリカのサイズに大きな変化は見られなかったが、ポーラスシリカ内部に高いコントラストを示す黒い点が見られた。この部分は金属スズである。このTEM像から、ポーラスシリカ内にスズが取り込まれていることが示唆される。このTEM像からスズナノ粒子の粒子径は約30 nm程度であった。スズ含有ポーラスシリカのXRDパターンには金属スズのピークが見られた。このスズのピークから予想される結晶子サイズは6.5 nmよりも小さい。

また、制限視野電子線回折（SAED）による局所の結晶構造解析結果は、正方晶スズの格子面に起因する回折スポットが見られ、XRDの結果ともよく一致しており、金属スズ結晶が生成していることが明確となった。シリカをHFで溶解させてスズナノ粒子を取り出すことを試みたがうまくは行かなかった。

このスズ・ポーラスシリカコアシェルナノ粒子のXPS解析を行った（図3）。表面からデプスプロファイルを深さ210 nmまで行った。アルゴンエッチングの深さが深くなるほどSnの検出量が相対的に増大していった。これにより、スズ・ポーラスシリカコアシェルナノ粒子の形成が確認された。

2. Sn@p-SiO₂ ナノ粒子の熱サイクル試験

示差走査熱量計（DSC）を用いて、得られた

Fig. 3 Wide-scan x-ray photo-spectrum (XPS) of Sn@*p*-SiO₂ nanoparticles. We can easily find clear peaks corresponding to Sn and Si.

Fig. 4 DSC results for 100 melt-freeze cycles for Sn@*p*-SiO₂ nanoparticles.

Sn@*p*-SiO₂ ナノ粒子の PCM としての性能を検査するために、DSC を用いた熱サイクル試験を行った。

SiO₂ 内に存在する Sn ナノ粒子の融解による吸熱ピークが約 230°C 付近に観察される (図 4)。また、冷却中には、105°C –140°C 領域に発熱ピークが観察され、これは溶けたスズの凝固によるものと理解される。バルクのスズでは、130°C, 143°C, 161°C 付近にピークが観察されることから、ナノ粒子化することによってナノ粒子の凝固の挙動がバルクとはやや異なることが示唆された。

このサイクルテストによって、100 サイクルすべてにおいて同じ温度で吸熱ピークが存在し

ている。これは、シリカ中での Sn ナノ粒子の安定性が高いことを示唆している。第 1 サイクルから第 2 サイクルにかけて融解エンタルピーが減少するが、その後はほぼ一定の値を保っていることもこの図から明らかとなった。

結 論

本研究では、相変化するスズナノ粒子をポーラスシリカ内に閉じ込めたコアシェルナノコンポジットを一般的な原料を用いて簡便に合成可能であることを示した。得られた Sn@*p*-SiO₂ ナノ粒子は 100 サイクルの融解凝固繰り返し試験でも安定に同じ温度での融解を繰り返すことが分かった。これは、*p*-SiO₂ でのスズの融解がこのシェル構造にダメージを与えず、独立した状態での融解凝固を可能にしているからであると考えられる。

参考文献

- Hyun D.C., Levinson N.S., Jeong U., Xia Y., Emerging applications of phase-change materials (PCMs): Teaching an old dog new tricks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014) 3780–3795. DOI: 10.1002/anie.201305201
- Nomura T., Zhu C., Sheng N., Saito G., Akiyama T., Micro-encapsulation of metal-based phase change material for high-temperature thermal energy storage, *Sci. Rep.* 5 (2015) 9117. DOI: 10.1038/srep09117
- Pielichowska K., Pielichowski K., Phase change materials for thermal energy storage, *Prog. Mater. Sci.* 65 (2014) 67–123. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.03.005
- Shirai H., Nguyen M.T., Ishida Y., Yonezawa T., A new approach for additive-free room temperature sintering of conductive patterns using polymer-stabilized Sn nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry C*, 4 (2016) 2228–2234. DOI: 10.1039/C6TC00161K
- Yu Q., Wang P., Hu S., Hui J., Zhuang J., Wang X., Hydrothermal synthesis of hollow silica spheres under acidic conditions, *Langmuir*, 27 (2011) 7185–7191. DOI: 10.1021/la200719g

外部発表成果

論文発表

1. Zhu S., Nguyen M.T., Fumoto K., Kanie K., Muramatsu A., Yonezawa T., Sn nanoparticles confined in porous silica spheres for enhanced thermal cyclic stability, ACS Appl. Nano Mater., 1 (2018) 4073–4082. DOI: 10.1021/acsanm.8b00698

口頭・ポスター発表

1. Shilei Zhu, Mai Thanh Nguyen, Tetsu Yonezawa, “Synthesis of Sn nanoparticles confined within mesoporous silica nanosphere”, 日本金属学会 2017 年秋期（第 161 回）講演大会（6–8,

Sept. 2017）P68.

2. Shilei Zhu, Mai Thanh Nguyen, Tetsu Yonezawa, “Synthesis of Sn nanoparticles embedded in SiO₂”, 化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会（Sapporo, 16–17, Jan. 2018）1C08.
3. Shilei Zhu, Mai Thanh Nguyen, Tetsu Yonezawa, “Synthesis of InSn alloy nanoparticles for thermal storage”, 平成 30 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション（Sapporo, July 13, 2018）No. 4.
4. Shilei Zhu, Mai Thanh Nguyen, Tetsu Yonezawa, “Facile synthesis of Al₂O₃ coated Sn for reversible thermal energy”, 平成 30 年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両支部合同冬季講演大会（10–11, Jan. 2019）B20.