高温用 Al 合金系潜熱蓄熱マイクロカプセルの開発

半崎 大揮¹, 能村 貴宏^{2*}, 盛 楠², 秋山 友宏²

Development of Micro-encapsulated Phase Change Materials using Al-based Alloy for High Temperature Applications

Daiki Hanzaki¹, Takahiro Nomura^{2*}, Nan Sheng² and Tomohiro Akiyama²

Received 10 August 2016; Accepted 11 November 2016

This manuscript described the development of core-shell type micro-encapsulated phase change materials (MEPCM) using Al-based alloy as a phase change material (PCM) for high temperature applications. Al-25 mass% Si microspheres (diameter: 75–90 μm , melting temperature: 577°C) was used as core material (=PCM). The MEPCM was prepared in two steps. First step is the formation of AlOOH precursor shell on the PCM microspheres in boiling distilled water. Second step is heat-oxidation treatment in an O_2 atmosphere to form a stable Al_2O_3 shell. The effects of heat-oxidation temperature (1150–1350°C) on the shell morphology and heat storage performance, were mainly investigated. As results, MEPCMs were successfully prepared and the shell compositions were single $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase regardless of different heat oxidation temperature. The heat capacities of the as prepared MEPCMs were over 4 times higher than that of conventional heat storage materials. The MEPCM developed in this study has great promise in future energy utilization processes.

Keywords: Phase change material, Latent heat storage, High temperature, Micro capsule.

1. 緒 言

エネルギーの高度有効利用にはエネルギーの需要と供給の時間的、空間的アンバランスを埋める蓄熱技術が必要不可欠である[1,2]。高温領域の蓄熱技術として、セラミックスを蓄熱材として利用した固体顕熱蓄熱技術があり、現代産業プロセスの基盤技術の一つとなっている[2]。一方、固体顕熱材の蓄熱容量は極めて低く、エクセルギー再生技術[3]や 100 MW 級の大規模太陽熱発電などの次世代エネルギー利用技術[4]の確立に向けて、より高蓄熱密度の蓄熱材料の開発が求められている。

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

および繰り返し耐久性の観点から魅力的である[5]。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。カプセル化により、PCM を固体 (カプセル) としてハンドリングできる。特に PCM のマイクロカプセル化により、伝熱面積の増大のみならず、他の材料とのコンポジット化の可能性および熱輸送媒体としての利用可能性が出てくる。既に 200°C 以下の低温領域において、マイクロカプセル PCM (MEPCM: Microencapsulated PCM) は複合材として、建築材料や構造物へと実用展開されている[5–7]。

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 MEPCM 合成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 MEPCM 開発を検討した。特に、熱・酸化処理温度が MEPCM の構造、蓄熱性能に及ぼす影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 原料

回転ディスクアトマイズ法によって作製された Al-25 mass% Si (純度: 99.0%, ヒカリ素材工業 (株)), 粒子径 75–90 μm 粒子を原料 (=PCM) として使用した。

2.2 MEPCM 作製手順

先行研究で提案した化成被膜処理と酸化処理を組み合

1 北海道大学 大学院 材料科学専攻 エネルギーメディア変換材料研究室

(〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目)
Laboratory of Energy Media Division of Materials Science and Engineering, Graduate school of Engineering, Hokkaido University (Kita13 Nishi8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan)

2 北海道大学 大学院 工学研究院 附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

(〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目)
Center for Advanced Research of Energy and Materials, Faculty of Engineering, Hokkaido University (Kita13 Nishi8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628)

* Corresponding Author nms-tropy@eng.hokudai.ac.jp

Fig. 1 Scanning electron microscopy (SEM) images of the MEPCMs prepared by the combination of boehmite treatment and the heat oxidation at different temperatures
a: 1150°C, b: 1250°C, c: 1350°C

Fig. 2 SEM images and EDS elemental mappings of cross-section of the MEPCMs prepared by the combination of boehmite treatment and heat oxidation at different temperatures
a: 1150°C, b: 1250°C, c: 1350°C

わせた合成法[8]により MEPCM の作製を試みた。まず、沸騰した蒸留水中に原料粒子を投入し、3 h 化成被膜処理をした。この処理は、粒子表面に Al_2O_3 前駆体としての AlOOH 形成を狙っている。次に、化成被膜処理後の前駆体粒子を容量 150 μL の Al_2O_3 製容器に挿入し、TG-DSC (Mettler Toledo TGA-DSC3) を用いて、純酸素雰囲気下で 1150~1350°C、3 h 熱・酸化処理し製品を得た。

2.3 材料特性評価

試料の形態および表面構造を SEM-EDS (JEOL, JSM-7400F) で評価した。相同定は XRD (Rigaku, Miniflex600, $\text{Cu K}\alpha$) にて評価した。蓄熱性能測定 (潜熱, 融点) は DSC (TGA/DSC1, Mettler Toledo) にて実施した。

Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) patterns of the MEPCMs prepared by the combination of boehmite treatment and the heat oxidation at different temperatures

3. 結果と考察

Fig. 1 は熱・酸化処理後（1150°C, 1250°C, 1350°C）の試料の SEM 画像を示す。原料 PCM の融点（577°C）よりはるかに高温の 1150～1350°C で熱・酸化処理をしたにも関わらず、液体 PCM の漏出は観察されなかった。試料表面は比較的平滑な部分とそれらを隔てる帯状の結晶で構成されており、より高温の熱処理で得られた製品ほど、帯状結晶部が成長し、厚みが増加した。

Fig. 2 a-1)～c-1) は異なる温度で熱処理して得られた製品の断面 SEM を示す。熱・酸化被膜処理温度によらず、全ての製品において、1 μm 程度の被膜の形成が確認された。**Fig. 2 a-2)～c-2)** は EDS による元素マッピング結果を

Fig. 4 DSC curves of the MEPCMs prepared by the combination of boehmite treatment and the heat oxidation at different temperatures
 T_m : Melting point, ΔH : Latent heat

示す。全ての製品の外表面全域には Al と O が検出され、Si は検出されなかった。これらの結果より、熱・酸化被膜処理温度によらず、製品はコア・シェル型の MEPCM 化が達成されており、そのシェルは Al の酸化物のみで構成されていることがわかった。これは、Al の酸化物生成自由エネルギーが Si の酸化物生成自由エネルギーよりも低く、Al が選択的に酸化されたためであると考えられる。

Fig. 3 は異なる温度で熱処理して得られた MEPCM の X 線回折パターンを示す。全ての MEPCM において、Al, Si および α - Al_2O_3 が検出された。EDS による元素マッピングの結果とあわせて考えると、MEPCM のシェル部は α - Al_2O_3 のみで構成されていると考えられる。 α - Al_2O_3 は熱力学的に最も安定な Al_2O_3 相であり、溶融 PCM（こ

Fig. 5 Comparison of the heat capacity of MEPCMs prepared by the combination of boehmite treatment and the heat oxidation at different temperatures with that of the conventional heat storage materials
Specific heat C_p of SiO_2 : $1.05 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; C_p of Al_2O_3 : $1.17 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; temperature difference ΔT for SHS: 50 K

ここでは溶融 Al-Si 合金) に対して十分な耐腐食性が期待できる。また、この α - 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ためである。先行研究[8]にて、本研究で使用した原料 (Al-25 mass% Si, 75~90 μm) よりも小粒子 (~38 μm) の原料を用いて本研究と同様の方法で作製した MEPCM でも同様の結果が得られている。すなわち、本研究で用いた化成皮膜処理と熱・酸化皮膜処理は、原料粒子サイズによらず、コア (PCM) - シェル (α - Al_2O_3) 型の MEPCM を製造可能であった

Fig. 4 は異なる温度で熱処理して得られた MEPCM の DSC 測定結果を示す。MEPCM の融点は DSC 曲線におけるピーク温度とする。

DSC 結果から、熱処理温度 1150°C, 1250°C および 1350°C で作製した MEPCM の融点はそれぞれ 582°C, 581°C および 583°C であった。これらの値は原料である Al-25 mass% Si の共晶温度 (577°C) とほぼ一致した。また、潜熱はそれぞれ 303 J·g⁻¹, 257 J·g⁻¹, および 204 J·g⁻¹ であった。これらの値はそれぞれ原料である Al-25 mass% Si の潜熱量 (432 J·g⁻¹) の約 70%, 59%, および 47% に相当し、熱処理温度が高くなるほど、融解潜熱量は減少したことがわかる。これは、高温ほどコア (= PCM 部) Al の Al_2O_3 への酸化が進行するため、最終製品に残る PCM の割合が減少するためである。

Fig. 5 は本研究で作製した MEPCM と、既報の電気めっきコーティングで作製された PCM カプセル[9]、および従来顕熱蓄熱材料 (SiO_2 , Al_2O_3 を想定) の蓄熱容量の比較を示す。ここで、 SiO_2 , Al_2O_3 の比熱は代表値としてそ

れぞれ 1.05 J·g⁻¹·K⁻¹, 1.17 J·g⁻¹·K⁻¹ とした。また、熱容量計算時の温度差は 50 K とした。この結果より、MEPCM は従来蓄熱材料の約 4~6 倍と極めて高い蓄熱容量をもつことがわかった。

4. 結 言

本研究は Al-25 mass% Si マイクロ粒子 (粒子径 75~90 μm) を用い、化成処理と酸化処理による MEPCM 開発を目的とし、酸化処理温度 (1150°C, 1250°C, 1350°C) が MEPCM の構造と蓄熱性能に与える影響を調査し、以下の知見を得た。

- (1) いずれの酸化処理温度 (1150°C, 1250°C, 1350°C) においても、MEPCM の作製に成功した。すなわち、先行研究に比べて MEPCM の大粒系化に成功した (~38 μm →75~90 μm)。
- (2) 作製した MEPCM は典型的なコア-シェル構造であった。シェル部は α - Al_2O_3 単相で構成されており、高い耐腐食性と良好な機械的特性が期待できる。
- (3) より低温の熱・酸化処理で作製した MEPCM ほど、蓄熱容量が増加した。これは高温の熱・酸化処理ほど、コア部の Al が酸化により消費されるためである。
- (4) 作製した MEPCM は従来の蓄熱材料と比べて、4~6 倍の高蓄熱容量であった。

〔謝辞〕 本研究は、JSPS 科研費 15H05567 の助成を受けたものです。

References

- [1] S. M. Hasnain, Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques, *Energy Conversion and Management*, 39 (1998) 1127-1138.
- [2] W. Notter, Th. Lechner, U. Groß, E. Hahne, Thermophysical properties of the composite ceramic-salt system ($\text{SiO}_2/\text{NaSO}_4$), *Thermochimica acta*, 218 (1993) 455-463.
- [3] G. Guan, C. Fushimi, A. Tsutsumi, M. Ishizuka, S. Matsuda, H. Hatano and, Y. Suzuki, High-density circulating fluidized bed gasifier for advanced IGCC/IGFC—Advantages and challenges, *Particuology*, 8 (2010) 602-606.
- [4] M. Roeb, M. Neises, N. Monnerie, C. Satteler, R. Pitz-paal, Technologies and trends in solar power and fuels, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2503-2511.
- [5] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 318-345.
- [6] M. Kenisarin, K. Mahkamov, Solar energy storage using phase change materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 1193-1965.
- [7] F. Kuznik, J. Virgone, J. Noel, Optimization of a phase change material wallboard for building use, *Applied Thermal Engineering*, 28 (2008) 1291-1298.
- [8] N. Takahiro, Z. Chunyu, S. Nan, S. Genki, A. Tomohiro, Microencapsulation of Metal-based Phase Change Material for High-temperature Thermal Energy Storage, *Scientific Report*, 5 (2015) 9117.
- [9] G. Zhang, J. Li, Y. Chen, H. Xiang, B. Ma, Z. Xu, X. Ma, Encapsulation of copper-based phase change materials for high temperature thermal energy storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128 (2014) 131-137.