

800°C 級高温潜熱蓄熱システムの開発

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

准教授 能村貴宏

1. 緒言

産業排熱、太陽熱等の未利用熱の有効利用のため、高度な蓄熱技術の確立が切望されている。産業部門では総一次エネルギーの 15%にも及ぶ排熱が発生しており、その有効利用による化石燃料消費削減が期待される。一方、欧米諸国を中心に集光太陽熱発電 (Concentrating Solar Power: CSP) 技術の開発が進展しており、国際エネルギー機関の試算によると CSP の発電容量は 2050 年には 1000 GW に達し、主要な電力源として活用されることが予測されている⁽¹⁾。産業排熱はプロセスの操業、太陽熱は昼夜または天候に左右される間欠熱源である点で同じ特徴、利用上の困難さを抱えている。これらの未利用熱源を有効に利用するには、間欠的に発生する熱を回収、一時的に貯蔵する蓄熱技術の導入が不可欠である。

潜熱蓄熱は物質の相変態潜熱を利用する蓄熱法である。潜熱蓄熱に使われる蓄熱材のことを潜熱蓄熱材あるいは相変化物質 (Phase Change Material: PCM) と呼ぶ。潜熱蓄熱技術は PCM の主に固液相変化潜熱を利用するため、顕熱蓄熱と比べて高密度に蓄熱可能である。また、貯蔵された熱は PCM の相変態温度一定の恒温熱源となりうる。すなわち、熱需要プロセスへ一定温度での熱供給が可能である。加えて、基本的には化学反応を伴わず物質の相変態を繰り返すのみなので、化学蓄熱に比べ耐久性の点で優位性がある⁽²⁾。

中高温用潜熱蓄熱技術では PCM として主に熔融塩が検討されているが、熔融塩は熱伝導率が低く低熱応答性が問題である。また、熔融塩は固液相変化時の体積膨張率が高く、伝熱管損傷の要因となる。さらに、熔融塩 PCM は 300°C 程度の熱源が対象であり、800°C 級の高エネルギーを持つ高温未利用熱源には未対応である。即ち、熱応答性が高く、高蓄熱密度かつ高温排熱利用への適用が可能な潜熱蓄熱技術の開発が切望されている。

我々は高温領域での蓄熱が可能な PCM として、金属、合金の適用を提案している⁽³⁾。金属 PCM は一般的な高温 PCM である熔融塩に比べて熱伝導率が高く、組成次第では融解時の体積膨張を低く制御できる。特に Cu および Cu 系合金は 800°C 以上の融点 (=作動温度) が期待できるため、超高温 PCM として有望である。

PCM は蓄熱時液体となるため、漏出防止用のカプセル化技術が必要となる。PCM としての Cu のカプセル化を考えた時、熔融 Cu は極めて腐食性が高いため、耐腐食性の高いセラミックスによるカプセル化が有望となる。また、産業排熱回収や太陽熱利用のための大規模な潜熱蓄熱システムを考えると、PCM カプセル充填層型熱交換器が有望である。充填層型熱交換器には mm~cm オーダーの PCM マクロカプセルの開発が必要となる。そこで本研究では、円筒型セラミックスシェルを用いた Cu-PCM マクロカプセル化技術を

提案し、その繰り返し特性、蓄熱性能を調査した。

2. 実験方法

2.1 材料

本研究では Cu (純度 99.99%) を PCM として使用した。この PCM を充填するカプセルとして Al_2O_3 製の円筒型容器を使用した。Fig. 1 は円筒型 Al_2O_3 カプセルの概要を示す。カプセルはカップ部とキャップ部で構成される。カップとキャップの内径はそれぞれ 22.20 mm と 26.88 mm で外径はそれぞれ 26.48 mm と 31.06 mm である。このカップとキャップを組み合わせると、200 μm 程度の嵌合が形成される。また、カップとキャップの内側の高さはそれぞれ 17.99 mm と 13.04 mm で、外側の高さはそれぞれ 19.90 mm と 15.08 mm である。カップとキャップの嵌合部を埋め、接着するための接着剤として Al_2O_3 が主成分であるアロンセラミックス®を使用した。アロンセラミックスは最高 1300°C までの耐熱性がある。

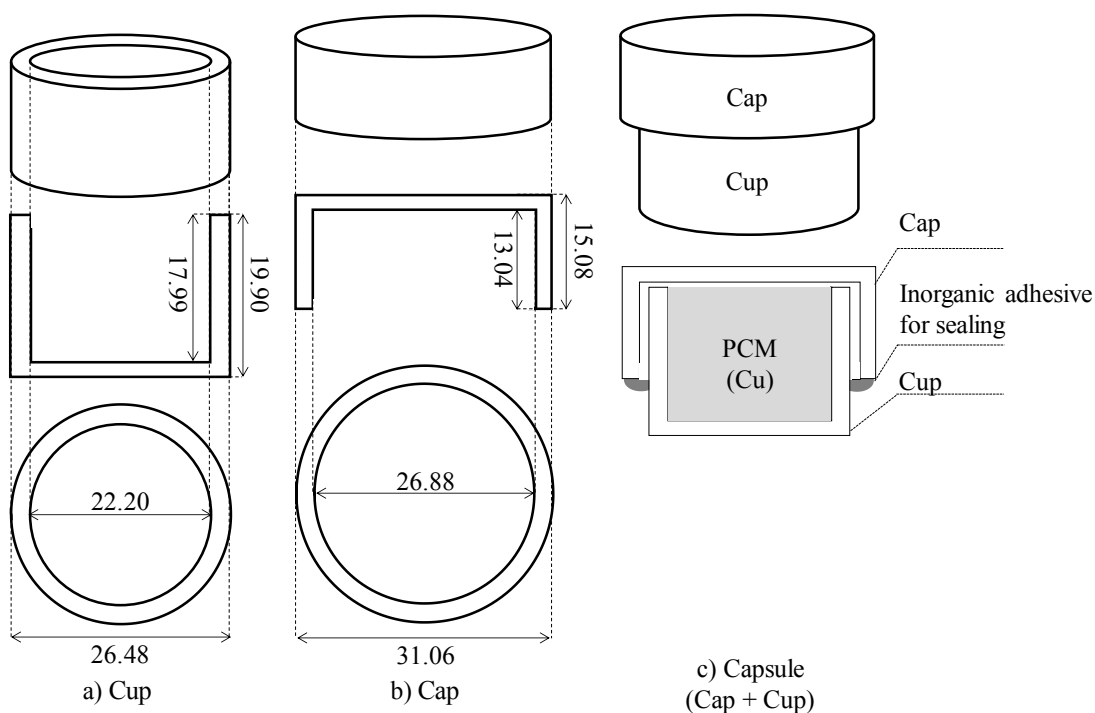


Fig.1 Schematic of a) Cup, b) Cap, and c) Capsule composed of a cup and cap containing metallic PCM, together with their pictures (Unit: mm)

2.2 PCM カプセル化の手順

カプセル化を検討するための試料として 6.27 cm^3 の PCM を使用した。この PCM の体積は本研究における使用最高温度である 1200°C において、PCM の体積がカプセル内部の容積以下となることを前提に設定した。PCM をカプセル化するため、まず Fig. 1 c) のようにキャップ、カップ、PCM および接着材を配置した。次に無機系接着材を硬化させるため、室温で 16 h 乾燥し、次に 90°C 、 150°C で 1 h 熱処理して PCM カプセルを得た。最後にこの PCM カプセルを Ar 雰囲気下で PCM 融点以上に PCM カプセルを加熱し、カプセル内部の PCM を融解させた。

2.3 熱耐久性試験

作成した PCM カプセルの熱耐久性試験を実施した。この試験では、作成した PCM カプセルを Al_2O_3 製のつぼに入れ、電気炉内に設置し、 1200°C で 100 h、空気雰囲気または N_2 雰囲気にて恒温保持した。PCM カプセルの高温耐久性を評価するため、保持後の試料の外観、断面を観察した。また、X 線回折装置 (XRD, Cu K α)、エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) にて試験後の各部位の生成物を同定した。

2.4 繰り返し耐久性試験

100 回の融解、凝固サイクルを繰り返すことで、作成した PCM カプセルの繰り返し耐久性を評価した。ここでは空気圧にて左右に移動可能な二台の電気炉 (放熱用、蓄熱用にそれぞれ独立して温度を設定可能) と石英管で構成される管状移動炉を用いて繰り返し蓄放熱試験を実施した。試料である PCM カプセルは石英管内の中央に設置され、繰り返し試験中は放熱用、蓄熱用の電気炉が設定した時間で交互に入れ替わるよう設定した。蓄熱用の電気炉を 1100°C 、蓄熱時間を 45 min、また、放熱用の電気炉は 1030°C 、放熱時間を 45 min に設定し、空气中または N_2 雰囲気下で繰り返し試験を実施した。繰り返し耐久性試験後の試料の概観、および断面を観察することで PCM カプセルの耐久性を評価した。また、繰り返し前後の PCM の融点、凝固温度、および潜熱を DSC にて測定した。

3. 結果と考察

3.1 カプセル化処理

Fig. 2 は接着部の硬化処理後の PCM カプセルの外観および PCM 溶融処理後の PCM カプセルの概観と断面写真である。Fig. 2 a) に示す通り、キャップとカップの勘合部は熱硬化した無機系接着剤にて完全に接着されていた。Fig. 2 b) および c) は溶融処理後の PCM カプセルの概観と断面図である。PCM の融点以上に加熱したにも関わらずカプセルの破損や PCM の漏れはなかった。特に、断面図に着目すると PCM は金属光沢を維持しており、熱処理中にほとんど酸化されていなかった。また、空隙がカプセル内側に観察された。この空隙は固液相変化時の体積膨張時にかかる圧力を緩和する作用を持つと考えられる。

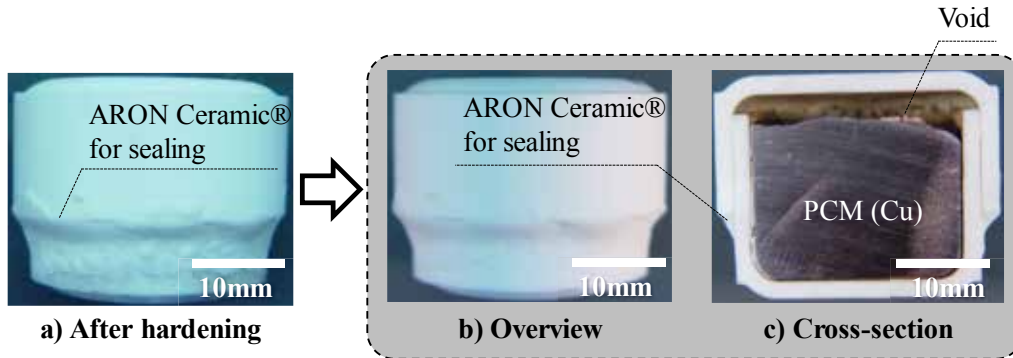


Fig. 2 Cu-PCM capsule a) after hardening of adhesive, b) overview and c) cross-section after heat-treatment above melting point of each PCM

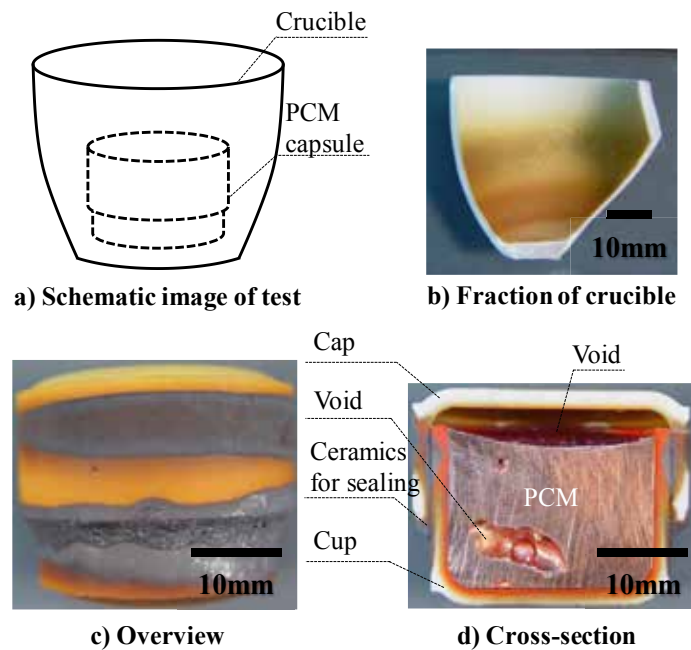


Fig.3 Cu-PCM capsule after thermal endurance test held 100 h at 1200 °C under air: a) Schematic image of test, b) fraction piece of crucible, c) overview and d) cross-section

3.2 大気雰囲気下での耐久性試験

Fig. 3 は a) 耐久性試験時の外観図、b) 1200°C、100h 空气中で加熱した後の、使用したルツボの断片、c) 1200°C、100h 空气中で加熱した後の PCM カプセルの外観、および d) その断面図を示す。b) に示す通り、耐久性試験に使用したルツボは PCM として使用した Cu に直接接触していないにもかかわらず、変色、腐食した。これは PCM または Cu を含む酸化物が蒸発し、るつぼに付着したものと考えられる。Al₂O₃ 製のカップとキャップは両側とも部分的に黒色、または茶色に変色していた。これはシェルが腐食したことを示す証拠である。また、d) に示す通り、いくつかのボイドが PCM 部の上部および中央部に観察できた。キャップとカップが重なっている部分は特に腐食が激しかった。カップ内側上部の腐食深度は比較的小さく、Al₂O₃ のバルクが変化せず残っていた。溶融 PCM と直接接触しているカップ内側の部分は赤色に変色していた。

Fig. 4 は耐久性試験後のシェルの XRD の結果を示す。カップの外側表面に位置する Area 1 では、PCM とは直接接触していない部位であるにもかかわらず CuAl₂O₄ が検出された。Cu の蒸気と溶融 Cu に 100 h 直接さらされていたカップの内側である Area 2 にも同様に CuAl₂O₄ が検出された。Area 3 は溶融 Cu と接していたカップの内側である。ここでは Cu₂O が検出され、Cu₂O により赤茶色に変色していた。黒色に変色した表面を持つ Area 4 はカップの外側表面である。ここでは Al₂O₃ が母相であるにもかかわらず CuAl₂O₄ と CuO が検出された。

Fig. 5 は、熱耐久試験後の PCM カプセルから取り出したキャップの上部の SEM 観察結果、および線分析結果を示す。Al₂O₃ カプセルからは Cu が一定濃度で検出され、特にカプセル内側表面には高濃度で検出された。未処理の Al₂O₃ カプセルにおける Cu ピークのバックグラウンドを考慮しても、耐熱性試験後にキャップ中に PCM 由来の Cu が検出されたものと解釈できる。

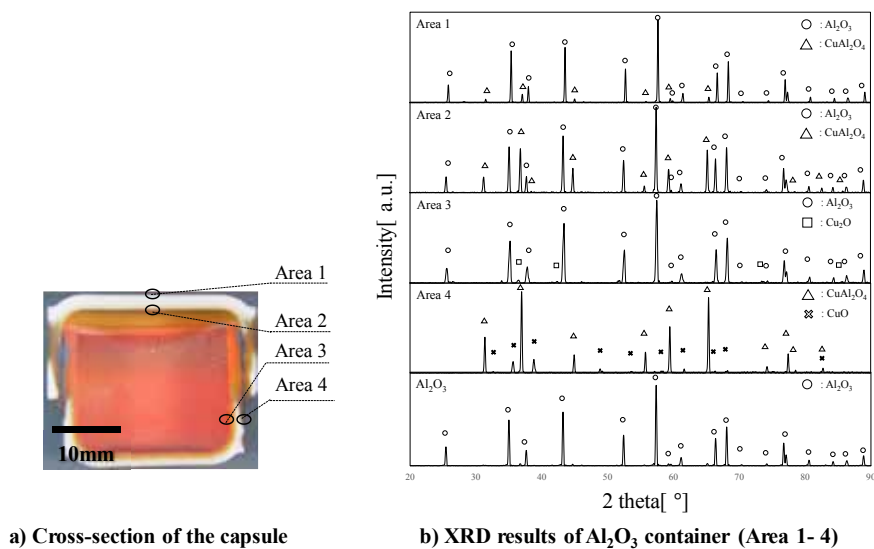


Fig.4 XRD results of the test pieces which is Fig. 3 c)

Fig. 6 はカップ部の上部の断片の耐熱試験前後の定量分析結果である。a) は試験片の切り取り部位を、b) は耐熱試験前の断片の外観と SEM 及び EDS マッピング結果を、c) は耐熱試験（空气中 1200 °C で 4 h 保持）後の断片の外観と SEM 及び EDS マッピング結果を示す。Fig. 6 b, c) に示すように、カプセルの表面構造は大きく変化し、元の Al₂O₃ 粒子の周囲に小さな粒子が存在した。また、試験前は白色だったが、試験後は茶色に変色した。また EDS の定量分析より、試験前のシェル中の Cu 濃度は 0.6mass% 程度だったのに対し、試験後は 15.7mass% に増加した。以上より、1200 °C、100 h の熱処理により、PCM 中の Cu は Al₂O₃ カプセルの内側から外側へと拡散したことが明らかとなった。

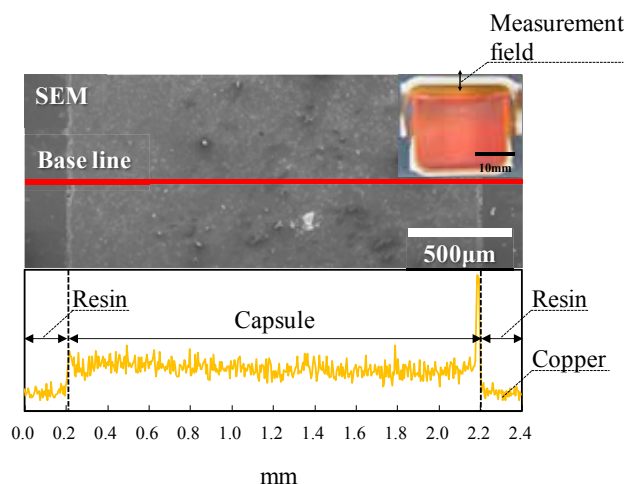


Fig.5 SEM-EDS line analyses of the specimens after thermal endurance tests held 100 h at 1200 °C under air atmosphere

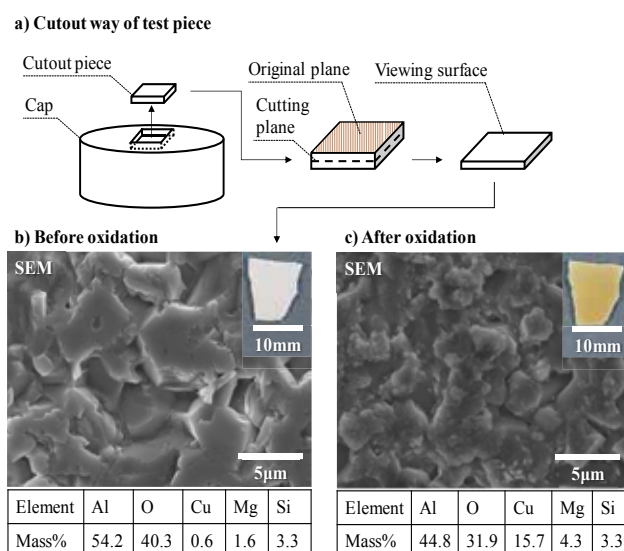


Fig.6 Quantitative analyses of the test piece of which was used in the thermal endurance test at 1200 °C for 100 h under air; a) before and b) after oxidation treatment held 4 h at 1200 °C under air by SEM-EDS mapping

3.3 N₂雰囲気下での耐久性試験

Fig. 7は、N₂雰囲気下 1200°Cにて 100 h 保持後の Cu-PCM カプセルの a) 外観および b) 断面図を示す。空気中にて高温保持した PCM カプセルとは外観、断面図ともに著しく異なった (Fig. 3 参照)。カプセルの破壊や腐食はなく、PCM の漏れも観察されず、PCM カプセルの外観は試験前と同様の状態であった。Fig. 7 b) の断面図より PCM、無機系接着剤ともに試験前と変化がないことが確認できた。

Fig. 8は N₂雰囲気下における 100cycles の繰り返し蓄放熱試験後の PCM カプセルの a) 外観と b) 断面図を示す。繰り返し試験後もカプセルの外観には全く変化はなかった。以上より、Cu を PCM として利用した PCM カプセルは不活性雰囲気下では使用可能であることが明らかとなった。

3.4 蓄熱性能

Fig. 9は a) PCM (= Cu) および b) 繰り返し 100cycles 後の PCM の DSC 測定結果を示す。繰り返し 100 cycles 後も繰り返し前のサンプルと同様の融点、凝固点および潜熱を維持した。

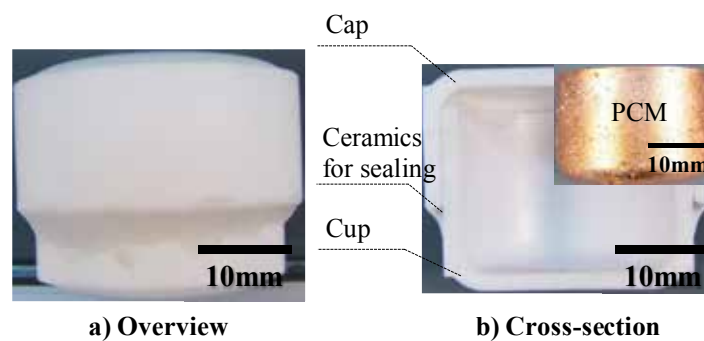


Fig. 7 Cu-PCM capsule after thermal endurance test held 100 h at 1200 °C under N₂

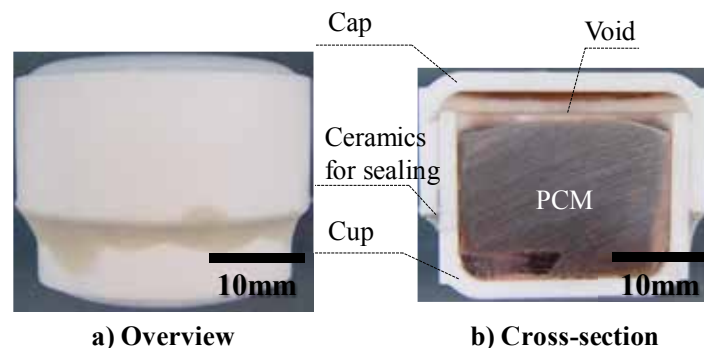


Fig. 8 Cu-PCM capsule after 100 times cyclic melting and freezing under N₂

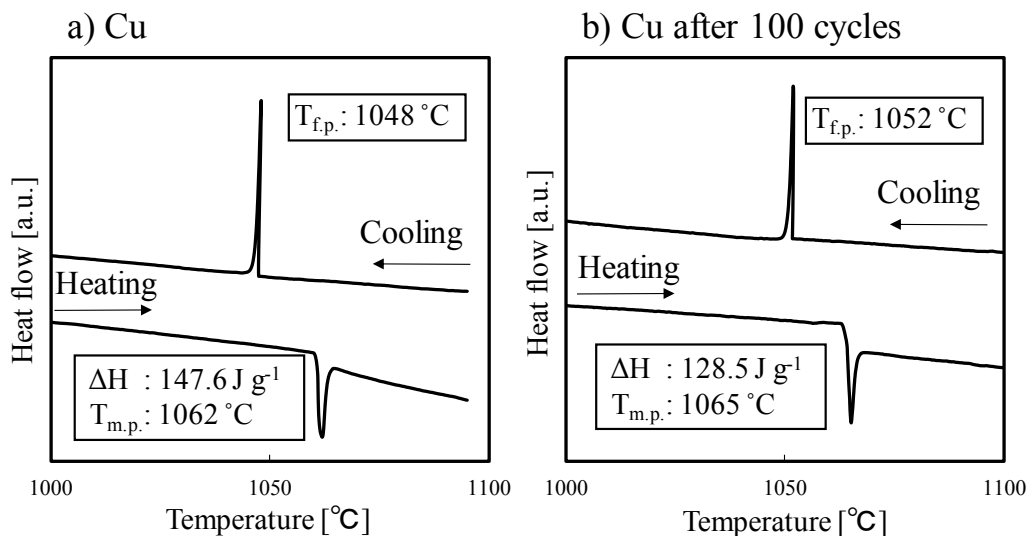


Fig. 9 DSC curve of a) Cu and b) Cu after 100cycle obtained from 25 to 1110°C at a heating or cooling rate of 2°C min⁻¹ under Ar atmosphere

4. 結言

本研究では、円筒型 Al₂O₃ シェルを用いた Cu-PCM マクロ (mm~cm オーダー) カプセル化技術を提案し、その繰り返し特性、蓄熱性能を調査した。その結果以下の知見が得られた。

- (1) 本研究で作成した PCM カプセルは空気雰囲気 (酸素存在下) では PCM である Cu によってシェルである Al₂O₃ が著しく腐食され、使用不可能であった。
- (2) 本研究で作成した PCM カプセルは不活性雰囲気においては高温耐久性、繰り返し耐久性ともに優れるため、利用可能である。
- (3) Cu は繰り返し蓄放熱後も蓄熱性能が劣化せず、超高温域で作動可能な PCM として期待できる。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成により実施されたものであります。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 吉田一雄, エネルギー総合工学, 43-53 (2013).
- (2) 能村貴宏, 秋山友宏, 化学工業, 38-47 (2013).
- (3) 能村貴宏・他 4 名, 第 51 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (2014)