(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117916339 A
(43)申请公布日 2024.04.19

(21)申请号 202280059859.2
(22)申请日 2022.09.07
(30)优先权数据
2021-145531 2021.09.07 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.03.04
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/033596 2022.09.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/038063 JA 2023.03.16
(71)申请人 国立大学法人北海道大学
地址 日本国北海道札幌市
(72)发明人 能村贵宏 石田良介 川口贵大 坂井浩纪 梅尔伯特·吉姆 清水友斗
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 吴克鹏
(51)Int.Cl.
C09K 5/06(2006.01)
F28D 20/02(2006.01)

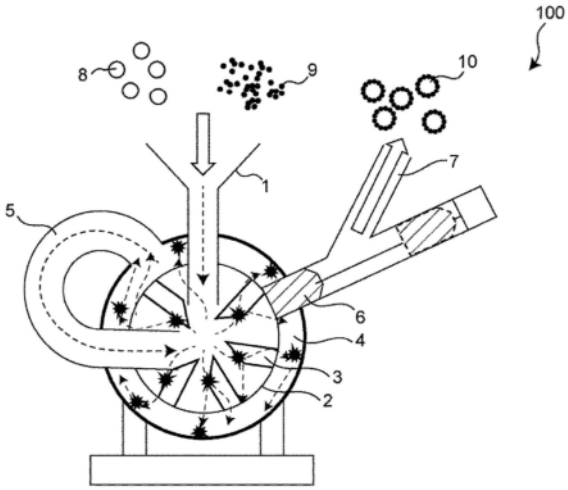
权利要求书2页 说明书16页 附图30页

(54)发明名称

潜热蓄热粒子、热交换材料、和潜热蓄热粒子的制造方法

(57)摘要

一种潜热蓄热粒子，其具有核心粒子、和包覆该核心粒子表面的至少一部分的包覆部，所述核心粒子的成分，是从Al、Mg、Si、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Sn、Sb、Ga、In、Bi、Pb、和Cd所构成的群中选择的元素，或是以它们作为主要成分的合金或化合物，熔点为100℃以上，所述包覆部的成分，是从不会与所述核心粒子在工作温度的温度范围发生化学反应的、与所述核心粒子的成分不同的元素、含有该元素的合金和无机化合物、以及它们的混合物所构成的群中选择的1个以上，所述包覆部的至少一部分为粒子形状。



CN 117916339 A

1.一种潜热蓄热粒子,其具有核心粒子、和包覆该核心粒子表面的至少一部分的包覆部,

所述核心粒子的成分,是从Al、Mg、Si、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Sn、Sb、Ga、In、Bi、Pb、和Cd所构成的群中选择的元素,或者是以它们作为主要成分的合金或化合物,熔点为100℃以上,

所述包覆部的成分,是从不会与所述核心粒子在工作温度的温度范围发生化学反应的且与所述核心粒子的成分不同的元素、含有该元素的合金和无机化合物、以及它们的混合物所构成的群中选择的1个以上,

所述包覆部的至少一部分为粒子形状。

2.根据权利要求1所述的潜热蓄热粒子,其中,所述核心粒子的平均粒径为10μm以上且200μm以下。

3.根据权利要求1或2所述的潜热蓄热粒子,其中,所述包覆部的至少一部分的粒子形状为,平均粒径为0.1μm以上且2μm以下。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的潜热蓄热粒子,其中,所述核心粒子的成分,是从Al、Al－Si合金、Al－Cu－Si合金、Sn、Sn合金、和Zn－Al合金所构成的群中选择的1个以上。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的潜热蓄热粒子,其中,所述包覆部的成分中的无机化合物,是从陶瓷、玻璃、和通过烧成而成为α－Al_2O_3的α氧化铝前驱体所构成的群中选择的1个以上。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的潜热蓄热粒子,其中,所述包覆部的成分,是从Al、α－Al_2O_3、AlOOH、$Al(OH)_3$和玻璃所构成的群中选择的1个以上。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的潜热蓄热粒子,其中,在所述包覆部,包含从构成所述核心粒子的元素、含有该元素的合金和无机化合物、以及它们的混合物所构成的群中选择的1个以上。

8.一种热交换材料,其由权利要求1～7中任一项所述的潜热蓄热粒子形成。

9.一种潜热蓄热粒子的制造方法,其中,包括:

准备核心原料粒子和子粒子,

所述核心原料粒子,成分是从Al、Mg、Si、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Sn、Sb、Ga、In、Bi、Pb、和Cd所构成的群中选择的元素、或以它们作为主要成分的合金或化合物,熔点为100℃以上,

所述子粒子,成分是从不会与所述核心粒子在工作温度的温度范围发生化学反应的且与所述核心粒子的成分不同的元素、含有该元素的合金和无机化合物、以及它们的混合物所构成的群中选择的1个以上;以及

进行杂化,以高速气流冲击法使所述核心原料粒子与所述子粒子碰撞,使子粒子附着固定在核心原料粒子的表面。

10.根据权利要求9所述的潜热蓄热粒子的制造方法,其中,

所述核心原料粒子的平均粒径为10μm以上且200μm以下,

所述子粒子的平均粒径为0.1μm以上且2μm以下,

(子粒子的平均粒径/核心原料粒子的平均粒径)的比率为0.001以上且0.2以下。

11.根据权利要求9或10所述的潜热蓄热粒子的制造方法,其中,所述杂化以40m/s以上且100m/s以下的圆周速度进行。

12.根据权利要求9～11中任一项所述的潜热蓄热粒子的制造方法,其中,在所述杂化

之后,以核心原料粒子成分的熔点以上的温度进行热处理。

潜热蓄热粒子、热交换材料、和潜热蓄热粒子的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及潜热蓄热粒子、热交换材料、和潜热蓄热粒子的制造方法。

背景技术

[0002] 作为储热的方法,已知有利用温度变化的显热蓄热、和利用物质相变的潜热蓄热。其中,显热蓄热技术可以进行高温下的蓄热,而另一方面,因为只利用物质的温度变化带来的显热,所以存在蓄热密度低这样的问题。相对于此,潜热蓄热技术,因为利用相变物质(PCM:Phase Change Material)的固液相变潜热,所以与显热蓄热技术相比,可高密度地蓄热。另外,从可以在相变温度一定下回收、输送、供给来自反应热的废热这一点出发,在太阳热利用和废热利用领域也受到关注。因为PCM在蓄热时熔融而成为液体状,所以为了防止液体状的PCM渗漏,需要PCM的胶囊化。作为PCM胶囊化方法,到目前为止已提出有各种方法。

[0003] 例如在专利文献1中提出将一层、二层或三层金属覆膜包覆于潜热蓄热材料的表面的潜热蓄热胶囊,通过电解镀覆法在潜热蓄热材料上包覆金属覆膜的潜热蓄热胶囊。另外在专利文献2中提出有一种蓄热微胶囊及其制造方法,其特征在于,在具有以壳包覆的核的蓄热微胶囊中,该核包括:盐水合物和糖醇中选择的至少一种水溶性潜热蓄热材料;由水溶性单官能单体和水溶性多官能单体的水溶性单体混合物得到的聚合体,该壳由疏水性树脂形成。该技术是熔点较低的PCM的微胶囊化技术。

[0004] 专利文献3提出有一种蓄热体,其具备:由具有蓄热性的物质构成的内部蓄热体;包裹所述内部蓄热体,并由相对密度为75%以上的陶瓷构成的外壳。作为上述内部蓄热体,由含有Al、Mg、Sn、Zn和Cu所构成的群中选择的至少一种的金属构成,或由含有从K、Li、Na、Ca和Mg所构成的群中选择的至少一种的碳酸化合物、氢氧化物、氯化物或它们的复合物构成,外壳(胶囊)的材质,由从氧化铝、氮化硅和碳化硅所构成的群中选择的至少一种构成,或由含有从所述群中选择的至少一种的复合物构成。专利文献3的技术,是将熔点在高温范围的PCM胶囊化的技术。

[0005] 专利文献1的潜热蓄热胶囊,因为金属制覆膜的耐热性低,所以被认为很难在高温状态下维持金属制覆膜,难以在高温状态下使用。另外,专利文献2所述的蓄热微胶囊,被认为难以在高温且易发生腐蚀等的恶劣环境下使用。此外,专利文献3所述的蓄热体,具有由陶瓷构成的外壳,被认为耐热性、耐腐蚀性优异,但被认为成型、加工困难。

[0006] 鉴于上述课题,本发明人等在专利文献4中提出由金属或合金的潜热蓄热材料构成的核心粒子的表面由该核心粒子的组成元素的氧化覆膜包覆的潜热蓄热体微胶囊、潜热蓄热体的制造方法、热交换材料、和催化功能潜热蓄热体。另外专利文献5提出一种潜热蓄热体、潜热蓄热体的制造方法、及热交换材料,该潜热蓄热体具备核心部和包覆层,其BET比表面积为10m^2/g以上。根据这些技术,在分别制作核心粒子和收容它的相当于壳的氧化覆膜的基础上,不需要在壳的内部收容核心粒子的工序。另外,不会发生从固相相变成液相时的核心粒子的膨胀,因此熔融的潜热蓄热材料的成分保留在氧化覆膜所覆盖的空间内部,氧化覆膜不会受到损伤。另外,上述氧化覆膜能够在化学上保持稳定。此外,根据专利文献

5,容易捕捉核心部的材料,能够减少核心部的渗漏的发生。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平11－23172号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2012－140600号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2012－111825号公报

[0012] 专利文献4:日本特开2019－173017号公报

[0013] 专利文献5:日本特开2019－203128号公报

发明内容

[0014] 发明所要解决的问题

[0015] 在专利文献4和专利文献5所示的潜热蓄热体的制造方法中,需要化成覆膜处理和其后在高温下的烧成,从而需要更简便地制造潜热蓄热体。另外,以不包含Al的金属·合金PCM作为核心粒子时,以现有的制造方法进行微胶囊化是困难的。本发明鉴于上述情况而提出,其目的在于,提供一种潜热蓄热粒子的制造方法,能够简便地制造抑制PCM的渗漏,即使在经过蓄热循环以后,结构稳定的潜热蓄热粒子。此外,其目的还在于,提供一种抑制PCM渗漏,即使经过蓄热循环以后,构造稳定的潜热蓄热粒子、和由该潜热蓄热粒子形成的热交换材料。

[0016] 解决问题的手段

[0017] 本发明的方式1是一种潜热蓄热粒子,其中,

[0018] 具有核心粒子、和包覆该核心粒子表面的至少一部分的包覆部,

[0019] 所述核心粒子的成分,是从Al、Mg、Si、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Sn、Sb、Ga、In、Bi、Pb、和Cd所构成的群中选择的元素,或者是以它们为主要成分的合金或化合物,熔点为100℃以上,

[0020] 所述包覆部的成分,是从不会与所述核心粒子在工作温度的温度范围发生化学反应的、与所述核心粒子的成分不同的、元素、含有该元素的合金和无机化合物、以及它们的混合物所构成的群中选择的1个以上,

[0021] 所述包覆部的至少一部分为粒子形状。

[0022] 本发明的方式2,根据方式1所述的潜热蓄热粒子,其中,所述核心粒子的平均粒径为10μm以上且200μm以下。

[0023] 本发明的方式3,根据方式1或2所述的潜热蓄热粒子,其中,所述包覆部的至少一部分的粒子形状,平均粒径为0.1μm以上且2μm以下。

[0024] 本发明的方式4,根据方式1～3中任一项所述的潜热蓄热粒子,其中,所述核心粒子的成分,是从Al、Al－Si合金、Al－Cu－Si合金、Sn、Sn合金、和Zn－Al合金所构成的群中选择的1个以上。

[0025] 本发明的方式5,根据方式1～4中任一项所述的潜热蓄热粒子,其中,所述包覆部成分中的无机化合物,是从陶瓷、玻璃、和通过烧成而成为α－Al_2O_3的α氧化铝前驱体所构成的群中选择的1个以上。

[0026] 本发明的方式6,根据方式1～5中任一项所述的潜热蓄热粒子,其中,所述包覆部的成分,是从Al、α－Al_2O_3、AlOOH、$Al(OH)_3$和玻璃所构成的群中选择的1个以上。

[0027] 本发明的方式7,根据方式1～6中任一项所述的潜热蓄热粒子,其中,在所述包覆部,包含从构成所述核心粒子的元素、含有该元素的合金和无机化合物、和它们的混合物所构成的群中选择的1个以上。

[0028] 本发明的方式8,是一种热交换材料,其由方式1～7中任一项所述的潜热蓄热粒子形成。

[0029] 本发明的方式9,是一种潜热蓄热粒子的制造方法,其中,包括:

[0030] 准备核心原料粒子和子粒子,

[0031] 所述核心原料粒子,成分是从Al、Mg、Si、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Sn、Sb、Ga、In、Bi、Pb、和Cd所构成的群中选择的元素,或是以这些元素作为主要成分的合金或化合物,且熔点为100℃以上,

[0032] 所述子粒子,成分是从不会与所述核心粒子在工作温度的温度范围内发生化学反应的、与所述核心粒子的成分(尤其是主要成分)不同的、元素、含有该元素的合金和无机化合物、以及它们的混合物所构成的群中选择的1个以上;以及

[0033] 进行杂化,以高速气流冲击法使所述核心原料粒子与所述子粒子碰撞,使子粒子附着固定在核心原料粒子的表面。

[0034] 本发明的方式10,根据方式9所述的潜热蓄热粒子的制造方法,其中,

[0035] 所述核心原料粒子的平均粒径为10μm以上且200μm以下,

[0036] 所述子粒子的平均粒径为0.1μm以上且2μm以下,

[0037] (子粒子的平均粒径/核心原料粒子的平均粒径)的比率为0.001以上且0.2以下。

[0038] 本发明的方式11,根据方式9或10所述的潜热蓄热粒子的制造方法,其中,所述杂化以40m/s以上且100m/s以下的圆周速度进行。

[0039] 本发明的方式12,根据方式9～11中任一项所述的潜热蓄热粒子的制造方法,其中,在所述杂化之后,以核心原料粒子成分的熔点以上的温度进行热处理。

[0040] 发明的效果

[0041] 根据本发明,能够提供抑制PCM的渗漏,即使经过蓄热循环之后,结构稳定的潜热蓄热粒子、和由该潜热蓄热粒子形成的热交换材料。此外还能够提供能够简便制造所述潜热蓄热粒子的潜热蓄热粒子的制造方法。

附图说明

[0042] 图1是高速气流冲击装置的示意剖视图。

[0043] 图2是实施例中的杂化后的试料的SEM显微镜照片。

[0044] 图3是实施例中的重复试验后的试料的SEM显微镜照片。

[0045] 图4是实施例的XRD测量结果。

[0046] 图5是实施例的差示扫描量热结果。

[0047] 图6是实施例中的热耐久性试验后的试料的SEM显微镜照片。

[0048] 图7是实施例的XRD测量结果。

[0049] 图8是实施例中的试料的SEM显微镜照片。

[0050] 图9是实施例中的试料的STEM—EDS照片。

[0051] 图10是构成实施例中的试料的包覆部的粒子的照片。

[0052] 图11是构成实施例中的试料的包覆部的粒子的照片。

[0053] 图12是构成实施例中的试料的包覆部的粒子的照片。

[0054] 图13是实施例中的试料的差示扫描量热结果。

[0055] 图14是实施例中的试料的差示扫描量热结果。

[0056] 图15是实施例中的所用的原料粒子的SEM显微镜照片。

[0057] 图16是实施例中的杂化后的试料的SEM显微镜照片。

[0058] 图17是实施例中的重复试验前后的试料的SEM显微镜照片。

[0059] 图18是实施例中的杂化后的试料的SEM显微镜照片。

[0060] 图19是实施例中的热处理后的试料的SEM显微镜照片。

[0061] 图20是实施例中的热处理后的试料的SEM显微镜照片。

[0062] 图21是实施例中的热处理后的试料的SEM显微镜照片。

[0063] 图22是实施例中的热处理后的试料的SEM显微镜照片。

[0064] 图23是实施例中的热处理后的试料的XRD测量结果。

[0065] 图24是实施例中的热处理后的试料的XRD测量结果。

[0066] 图25是实施例中的热处理后的试料的差示扫描量热结果。

[0067] 图26是实施例中的热处理后的试料的差示扫描量热结果。

[0068] 图27是实施例中的重复试验前后的试料的SEM显微镜照片。

[0069] 图28是实施例中的试料的SEM显微镜照片。

[0070] 图29是实施例中的试料的SEM显微镜照片。

[0071] 图30是实施例中的试料的SEM显微镜照片。

[0072] 图31是实施例中的试料的差示扫描量热结果。

[0073] 图32是实施例中的试料的差示扫描量热结果。

[0074] 图33是实施例中的试料的差示扫描量热结果。

[0075] 图34是实施例中的试料的差示扫描量热结果。

[0076] 图35是实施例中的试料的差示扫描量热结果。

[0077] 图36是实施例中的重复试验前后的试料的SEM显微镜照片。

[0078] 图37是实施例中的试料的差示扫描量热结果。

[0079] 图38是实施例中的试料的SEM显微镜照片。

[0080] 图39是实施例中的试料的差示扫描量热结果。

[0081] 图40是实施例中的试料的差示扫描量热结果。

具体实施方式

[0082] 本发明人等锐意研究的结果发现,通过以高速气流冲击法,使规定成分的核心原料粒子与子粒子碰撞,可容易地获得PCM的渗漏受到抑制,即使经过蓄热循环之后结构也稳定的潜热蓄热粒子。以下,对于本实施方式的潜热蓄热粒子、由潜热蓄热粒子形成的热交换材料、和潜热蓄热粒子的制造方法进行说明。

[0083] [潜热蓄热粒子]

[0084] 〔核心粒子〕

[0085] 核心粒子,其成分是从Al、Mg、Si、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Sn、Sb、Ga、In、Bi、Pb、和Cd所构

成的群中选择的元素,或者,是以这上结元素作为主要成分的合金或化合物,熔点在100℃以上。所述所谓“主要成分”,是指在核心粒子总体中所占的比例为50质量%以上。如前述,构成核心粒子的成分,在制造潜热蓄热粒子时,需要在形成包覆部时不熔融,需要熔点在100℃以上。上述核心粒子,是能够利用固液相变潜热的相变物质(PCM),熔解热可以优选为例如150J/g以上,并能够确保高潜热量。

[0086] 作为构成核心粒子的成分,如所述,可列举与Al相比熔点低的Sn(熔点232℃)、In(熔点157℃)、Bi(熔点272℃)、Pb(熔点328℃)、Cd(熔点321℃)。另外,可列举与Al相比熔点高的Cu(熔点1085℃)。通过采取以这些成分作为核心粒子的潜热蓄热粒子,能够实现与核心粒子是Al或历来使用的Al合金的潜热蓄热粒子不同的蓄热温度的潜热蓄热粒子。考虑到环境,优选为从Al、Mg、Sn、Zn、Bi、In和Cu所构成的群中选择的金属,或以它们作为主要成分的合金。

[0087] 作为核心粒子更优选的成分,可列举Sn、和以Sn为主要成分的Sn合金。核心粒子含有Sn,能够容易地实现与以Al为核心粒子的潜热蓄热粒子相比,具有低温度范围的蓄热温度(熔点)的PCM。作为所述Sn合金,可列举Sn—Zn合金等。Sn—Zn合金的Zn含量高于0质量%并低于50质量%,进一步可以为20质量%以下,更进一步可以为10质量%以下。此外优选核心粒子由Sn形成。

[0088] 作为核心粒子另一优选的成分,可列举Al与Si的合金(Al—Si合金)。这种情况下,Si含量没有特别限定,高于0质量%并低于100质量%即可。例如Si含量可以在10质量%以上且90质量%以下的范围。Si含量也可以在该范围内为10质量%以上且25质量%以下。

[0089] 作为核心粒子另一优选的成分,可列举含有Cu和Si的Al合金(Al—Cu—Si合金)。Al—Cu—Si合金中所含的Cu与Si的含量没有特别限定,Cu和Si分别高于0质量%,且Cu与Si的合计在90质量%以下即可。

[0090] 作为核心粒子另一优选的成分,可列举Zn与Al的合金(Zn—Al合金)。这种情况下,Al含量没有特别限定,高于0质量%且低于100质量%即可。Al含量也可以为50质量%以下。

[0091] 核心粒子也可以是不包含合金成分,Al浓度为100%的金属Al。

[0092] 核心粒子的平均粒径优选为10μm以上且200μm以下。根据本实施方式,能够实现核心粒子(PCM)为上述成分,微小级别的潜热蓄热粒子。上述平均粒径,例如,可以进一步为100μm以下,可更进一步为50μm以下。还有,在本说明书中,所谓核心粒子、以及后述的核心原料粒子和子粒子的“平均粒径”,是以激光衍射式粒度分布仪(例:HORIBA LA—920)测量时的值。更具体地说,通过激光衍射式粒度分布仪,测量粒子群的体积分布,将累计50体积%直径的值(D50)视为平均粒径。构成潜热蓄热粒子的核心粒子的平均粒径,与用于制造潜热蓄热粒子的核心原料粒子的平均粒径大致相同,或也可以小于核心原料粒子的平均粒径。根据本实施方式,潜热蓄热粒子为核—壳结构即可,在潜热蓄热粒子的制造阶段或使用时,核心原料粒子的表面的一部分,例如与子粒子、外部气体等反应,例如,由金属构成的核心原料粒子的表面的一部分变成氧化物,即使构成核心原料粒子的金属的一部分被消耗,只要维持核—壳结构,仍能够发挥作为潜热蓄热粒子的作用。

[0093] 〔包覆部〕

[0094] 包覆部的成分由从不会在工作温度的温度范围与所述核心粒子发生化学反应的、与所述核心粒子的成分不同的、元素、含有该元素的合金和无机化合物、以及它们的混合物

所构成的群中选择的1个以上构成。作为上述工作温度,可列举100℃以上且1500℃以下的范围。作为所述元素,可列举从Al、Mg、Si、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Sn、Sb、Ga、In、Bi、Pb和Cd所构成的群中选择的元素。所述无机化合物中,也包括2个以上不同的无机化合物的混合物。作为所述无机化合物,优选为从陶瓷、玻璃、和通过烧成而成为α－Al_2O_3的α氧化铝前驱体所构成的群中选择的1个以上。作为所述陶瓷,可列举α－Al_2O_3、θ－Al_2O_3等的氧化铝、SiO_2(二氧化硅)等。另外,所述α氧化铝前驱体,例如是通过880℃以上的温度下的烧成而成为α－Al_2O_3的化合物,作为该α氧化铝前驱体,可列举含Al的化合物,还有含Al的氧化物和/或含Al的氢氧化物,此外还有AlOOH,和/或$Al(OH)_3$。包覆部的成分更优选为从Al、α－Al_2O_3、AlOOH、$Al(OH)_3$和玻璃所构成的群中选择的1个以上。

[0095] 核心粒子是金属或合金,包覆部是陶瓷时,核心粒子所含的金属、和构成包覆部的陶瓷所含的金属元素可以相同,也可以不同。例如,核心粒子是Al合金,包覆部是Al氧化物时,包覆部的成分是氧化物,与作为核心粒子成分的合金不同,但核心粒子所含的金属Al、与作为构成包覆部的陶瓷的氧化物中所含的金属元素(Al)相同。

[0096] 本实施方式的潜热蓄热粒子的包覆部,厚度可以在200nm～5μm的范围。包覆部例如可以是厚度为1～2μm的包覆层。

[0097] 本实施方式的潜热蓄热粒子的包覆部,包覆核心粒子表面的至少一部分即可。包覆部在核心粒子表面所占的包覆率,优选为50面积%以上。所述包覆率更优选为70面积%以上,进一步优选为80面积%以上,更进一步优选为90面积%以上,最优选为100面积%。本实施方式的潜热蓄热粒子,可以是核心粒子被包覆部的成分无间隙地覆盖,形成致密的壳,而只要满足上述优选的包覆率的范围,也允许未被包覆部的成分无间隙地覆盖而分散存在核心粒子的露出位置、以及存在由于子粒子的堆积而产生的例如纳米级的间隙。即使存在上述核心粒子的露出位置、间隙等,认为也能够防止因使用造成的核心粒子的劣化。如后述的实施例所示,例如由金属构成核心粒子时,认为在核心粒子暴露于外部气体的露出位置等会形成氧化物,阻止因核心粒子的金属的消耗等导致的劣化的进行。

[0098] 本实施方式的潜热蓄热粒子,包覆部的至少一部分是粒子形状,在这一点上与现有的潜热蓄热粒子不同。所述包覆部的至少一部分的粒子形状,可以来自潜热蓄热粒子制造时所使用的子粒子。所述包覆部的至少一部分的粒子形状,确认到与有无后述的热处理无关,即使进行了后述的热处理时,也能够在包覆部的至少最表层区域得到确认。所述包覆部的至少一部的粒子形状,可以是粒子的集合体,可以是热蓄热粒子制造时所使用的子粒子的集合体。因此,潜热蓄热粒子的所谓“包覆部的至少一部是粒子形状”,是指用扫描型电子显微镜以10000倍的倍率观察时,确认到至少10个粒子(一部分也可以与其他粒子接合。)。

[0099] 所述包覆部的至少一部分的粒子形状,平均粒径可以为0.1μm以上且2μm以下。此平均粒径,是指以上述电子显微镜观察的至少10个粒子的平均当量圆直径。在所述包覆部中的、上述至少一部分的粒子形状的区域以外的区域,例如,可以是子粒子熔融、凝聚所形成的多孔质或致密的密实层。

[0100] 在所述包覆部,可以包含从构成所述核心粒子的元素、含有该元素的合金和无机化合物、以及它们的混合物所构成的群中选择的1个以上(来自核心粒子的成分)。作为构成核心粒子的元素,如前述,可列举从Al、Mg、Si、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Sn、Sb、Ga、In、Bi、Pb和Cd所

构成的群中选择的元素。作为所述无机化合物,可例举含有所述元素的陶瓷、含有所述元素的玻璃。包覆部所含的来自核心粒子的成分,包含构成核心粒子的元素即可,来自核心粒子的成分的形态可以与核心粒子的成分相同,也可以不同。作为两者形态不同的情况,可列举核心粒子的成分是金属,来自核心粒子的成分是该金属的氧化物。

[0101] 所谓在所述包覆部"包含"来自核心粒子的成分,是指来自所述核心粒子的成分,与构成所述包覆部的成分至少一部分相接,例如,可列举来自所述核心粒子的成分的全部被构成所述包覆部的成分覆盖、来自所述核心粒子的成分的一部分被构成所述包覆部的成分覆盖、来自所述核心粒子的成分的其他部分暴露在外部气体中(例如,以与包覆部的表面的一部分相接的方式存在)。

[0102] (由潜热蓄热粒子形成的热交换材料)

[0103] 在本发明中,包括由本实施方式的潜热蓄热粒子形成的热交换材料。作为热交换材料,本实施方式的潜热蓄热粒子构成热交换材料的至少一部分即可,例如可列举分散在热母材中而含有的方式、分散在多孔质材料中担载的方式。作为热交换材料的例子,可列举蓄热砖、蓄热用陶瓷球、多孔质陶瓷过滤器等,但不限定于此。

[0104] [潜热蓄热粒子的制造方法]

[0105] 本实施方式的潜热蓄热粒子的制造方法,包括:准备规定成分的核心原料粒子和规定成分的子粒子、以及进行杂化,通过高速气流冲击法使所述核心原料粒子与所述子粒子碰撞,从而使子粒子附着固定在核心原料粒子的表面。根据此制造方法,与现有的潜热蓄热粒子的制造方法不同,即使将不包含Al的金属·合金PCM作为核心原料粒子时,也能够实现微胶囊化。另外,能够制造以各种蓄热温度的PCM作为核心粒子的潜热蓄热粒子。此外,能够容易地使氧化铝以外的材料包覆在核心原料粒子的表面,能够容易地实现由氧化铝以外的材料形成包覆部的潜热蓄热粒子。以下,对于各工序进行说明。

[0106] 〔原料粒子的准备〕

[0107] 作为原料粒子,准备核心原料粒子、和用于形成包覆部的子粒子。核心原料粒子,可列举对应希望的潜热蓄热粒子的核心粒子,准备例如平均粒径为10μm以上且200μm以下的粒子。还有,即使核心原料粒子中包含粒径低于10μm的微细粒子,杂化时,例如微细的粒子之间相互碰撞,便可获得例如30μm左右的较大粒子。上述平均粒径,例如,也可以进一步为100μm以下,更进一步为50μm以下。另外,优选子粒子的平均粒径为0.1μm以上且2μm以下,且(子粒子的平均粒径/核心原料粒子的平均粒径)的比率为0.001以上且0.2以下。所述子粒子的平均粒径可以进一步为1.0μm以下,更进一步为0.4μm以下。核心原料粒子的成分,与潜热蓄热粒子的核心粒子的成分相同,关于所述潜热蓄热粒子的核心粒子的成分如前述。另外,子粒子的成分,与潜热蓄热粒子的包覆部的成分(特别是主要成分)相同,关于所述潜热蓄热粒子的包覆部的成分如前述。还有,在杂化之后,以核心原料粒子的成分的熔点以上的温度进热处理时,另外如实施例中进行的重复试验等这样,反复进行熔化凝固时,潜热蓄热粒子的包覆部的成分,可以是子粒子的成分的氧化物,另外在潜热蓄热粒子的包覆部的成分中,如前述,可以包括核心原料粒子的氧化物。

[0108] 作为投入到装置中的核心原料粒子与子粒子的调合比率,可列举子粒子相对于核心原料粒子与子粒子合计的比例为10体积%以上且50体积%以下的范围。

[0109] 作为核心原料粒子与子粒子以外的第三成分,可包含粘合剂、抗氧化剂等添加剂。

所述第三成分的容许量,将子粒子的量作为100体积%时,可以为40体积%以下。

[0110] 〔由高速气流冲击法进行核心原料粒子与子粒子的杂化〕

[0111] 在本实施方式中,使用核心原料粒子和用于形成包覆部的子粒子,通过作为干式机械方法的高速气流冲击法,使子粒子机械性地击打在核心原料粒子的表面,得到在核心原料粒子的表面附着固定有子粒子的潜热蓄热粒子。所述"附着固定"中,除了通过子粒子的形状变化等物理性地附着以外,也包括借助核心原料粒子与子粒子的化学反应而进行的附着。附着固定的程度没有限定,包覆核心粒子表面的至少一部分即可。包覆部在核心粒子表面所占的包覆率越高越优选,如前述,优选为50面积%以上,更优选为70面积%以上,进一步优选为80面积%以上,更进一步优选为90面积%以上,最优选为100面积%。

[0112] 以下,对于本实施方式的制造方法所使用的高速气流冲击法,使用示意性示出高速气流冲击装置的图1进行说明,但本发明不限定于这一实施方式。

[0113] 图1是用于通过高速气流冲击法实施杂化的高速气流冲击装置100的示意剖视图。高速气流冲击装置100具备:原料粒子投入口1;高速旋转的转子2;叶片3;定子4;循环回路5;排放阀6;排出口7。

[0114] 在高速气流冲击法中,首先,将作为粉体的核心原料粒子8、和作为微粉体的子粒子9,从试料投入口1供给到冲击室,通过转子2的旋转,冲击室中的核心原料粒子8与子粒子9一边高速在冲击室内旋转一边飞散,其间,子粒子9碰撞核心原料粒子8的表面。一部分的原料粒子,从与碰撞室相连的循环回路5的一个连接口进入到管内并循环后,从另一个连接口被再次导入碰撞室内。通过此循环回路5,能够反复进行核心原料粒子8与子粒子9的碰撞处理。这样持续一定时间的通过旋转的碰撞,能够得到子粒子9附着固定在核心原料粒子8的表面,此外子粒子9发生变形等而形成的潜热蓄热粒子10。在核心原料粒子8与子粒子9的碰撞中,通过排放阀6封闭朝向排出口7的导入路径,一定时间后,所得到的潜热蓄热粒子10通过使排放阀6移动而开通的朝向排出口7的导入路径,从排出口7被排放到装置外。虽未图示,但可以以碰撞室内不成为高温的方式设置冷却水的通道,一边流通冷却水实施冷却,一边进行碰撞处理。根据上述高速气流冲击法,能够制造前所未有的核心原料粒子与子粒子的材料相组合的潜热蓄热粒子。另外,能够以干法得到上述潜热蓄热粒子,不需要使用有机溶剂等,能够短时间获得,因此能够高效率且稳定地制造潜热蓄热粒子。

[0115] 上述装置的转子2的圆周速度,可列举例如为40m/s以上且100m/s以下的范围。处理时间取决于处理量,但例如可以为1～120分钟的范围。处理温度例如能够为室温至70℃的范围,进一步能够为室温至50℃的范围。碰撞室的压力、气氛没有特别限定。碰撞室的气氛,例如能够为Ar气氛等的非活性气体气氛。

[0116] 通过上述杂化得到的潜热蓄热粒子,包覆部可以是经过子粒子凝聚而形成的多孔质,包覆部的至少一部分,例如包覆部的最表层是粒子形状。作为本实施方式的潜热蓄热粒子,可通过上述杂化获得,能够用于例如热交换材料的形成。

[0117] 本实施方式的潜热蓄热粒子,不需要目前的潜热蓄热粒子这样进行热处理(煅烧)。另一方面,根据需要,例如以减少多孔质的包覆部所含空隙,形成更致密的膜作为包覆部为目的,也可以实施热处理。如果进行热处理,则可列举以如下条件进行。

[0118] 〔根据需要进行的热处理(煅烧)〕

[0119] 热处理条件,能够根据核心原料粒子的成分和希望的包覆部来设定温度和气氛。

例如,可列举以潜热蓄热材料的熔点以上的温度实行热处理,可列举例如根据核心原料粒子的成分的熔点而加热到700℃以上。通过此热处理,经上述杂化而形成的包覆部被氧化,例如能够形成更坚固的铝氧化膜。通过热处理所形成的铝氧化膜,在大约800℃以下的较低温度下是γ－Al_2O_3的晶体形式,作为在化学上稳定的α－Al_2O_3膜可在大约880℃以上的较高温下取得。为了得到化学上稳定的α－Al_2O_3膜,优选使热处理的温度为880℃以上。例如优选为880℃以上且1230℃以下。核心原料粒子例如为Al－Si合金时,可列举以900℃以上且1230℃以下的温度进行热处理。另一方面,核心原料粒子例如为Sn时,由于例如在氧化气氛下约600℃进行燃烧,因此可列举以低于600℃的温度进行热处理。

[0120] 热处理的气氛没有特别限定。例如,可列举大气气氛、或向热处理炉供给氧气而形成氧气氛等。利用加热器升高炉内温度,从试料温度达到规定温度的时刻起,实施例例如3～5小时的热处理(氧化处理),能够得到热处理后的潜热蓄热粒子。热处理的方法,例如具体来说,是将上述经过杂化而取得的潜热蓄热粒子填充到坩埚内,将此坩埚载置于插入棒前端所设的热电偶的上部,并放置在具备加热器的热处理炉内来进行。

[0121] 实施例

[0122] 以下,列举实施例更具体地说明本发明。本发明不受以下实施例限制,在能够符合前述和后述宗旨的范围内,也可以适宜加以变更实施,这些均包括在本发明的技术范围内。

[0123] [实施例1]

[0124] 在实施例1中,准备成分为Sn且表1所示平均粒径的核心原料粒子、和成分为α－Al_2O_3且平均粒径为0.3μm的子粒子,并使子粒子相对于核心原料粒子和子粒子合计的比例(体积比)如表1所示。然后,使用株式会社奈良机械制作所社制的高速气流冲击装置,以表1所示的条件,通过高速气流冲击法,进行使所述核心原料粒子与所述子粒子碰撞的处理,得到试料(潜热蓄热粒子)。还有,实施例1－1和实施例1－2均未进行杂化后的热处理。

[0125] 【表1】

[0126]

No.	核心原料粒子		子粒子			杂化		热处理
	成分	平均粒径 μm	成分	平均粒径 μm	体积比	圆周速度	处理时间	
1－1	Sn	45	α-Al2O3	0.3	20vol%	80 m/s	3 min	无
1－2	Sn	20-37	α-Al2O3	0.3	40vol%	80 m/s	3 min	无

[0127] (重复试验(重复耐久性试验))

[0128] 使用实施例1－1的试料,进行重复10次或100次熔化凝固的试验。详细来说,在大气(Air)气氛中,以400℃保持1小时之后返回室温,其后,作为第1次,升温至400℃并保持10分钟后,降温至40℃并保持10分钟。然后作为第2次,再度升温至400℃并保持10分钟后,降温至40℃并保持10分钟(升温速度和降温速度均为30℃/min),重复以上操作合计10次或合计100次。然后,以如下方式进行重复100次试验前后的试料的SEM观察与XRD测量、以及重复10次试验前后的DSC测量。

[0129] (SEM观察)

[0130] 以SEM(JEOL,JSM－7001FA),观察实施例1－1的试料的重复试验100次熔化凝固前的外观和截面、及重复100次试验后的截面。其结果分别显示在图2、图3中。图2中央照片中深灰的Al,是检测出构成氧化铝的Al。由图2清晰表明,确认到试料(潜热蓄热粒子)的表面大体上被氧化铝层覆盖。图2右下照片,是图2左下照片中虚线包围区域的放大照片。如该图

2右下照片所示可知,在包覆部的外缘部(最表层)堆积有微粒子,包覆部的至少一部分是粒子形状。另外,确认到该堆积物中包含Al。即,确认到通过杂化,在核心粒子的表面形成有约500nm左右的Al_2O_3层(=壳)。另外在图3的下图中,中央的黑色部分表示检测出Sn,接近其周围的白色的灰色部分表示检测到Al和O。由此图3的下图清晰表明,在包覆部检测出Al和O。由此可知,即使进行了重复100次熔化凝固的试验后,存在由Al_2O_3形成的壳,并能够防止PCM的渗漏。

[0131] (XRD测量)

[0132] 使用重复100次熔化凝固试验前后的实施例1－1的试料,按照以下的条件下,进行XRD测量。其结果显示在图4中。由图4可知,重复100次熔化凝固试验的前与后,晶体结构几乎没有改变,即使在重复100次熔化凝固试验后,也能够维持该重复试验前的晶体结构。

[0133] (测量条件)

[0134] • X射线衍射装置:Rigaku MiniFlex600

[0135] • X射线源:Cu射线

[0136] • 检测器:一维高速检测器D/teX Ultra2

[0137] • 管电压:40kV

[0138] • 管电流:15mA

[0139] • 扫描速率:1.0°/min

[0140] • 步长:0.01°

[0141] (差示扫描量热(DSC))

[0142] 使用重复10次熔化凝固试验前和后的实施例1－1的试料,使用差示扫描量热装置(METTLER TOLEDO社制,型号TGA/DSC3+),用氧化铝盘,在25～400℃的范围内,以10℃/分钟的升温速度,在Ar气氛下进行差示扫描量热,得到DSC曲线。其结果显示在图5中。

[0143] 由图5可知,实施例1－1的试料,相对于原料(Raw Sn Powder)保持了约80％左右的潜热量。另外可知,杂化后的试料的熔化峰,与Sn粉末原料的熔化峰相同,但杂化后的试料的凝固峰,与Sn粉末原料的凝固峰略有偏离,发生轻微过冷。这样,确认到由于放热开始温度低温化(过冷),因此达成了通过杂化进行的胶囊化。此外,即使重复10次熔化凝固试验后,由于与杂化后的DSC曲线几乎相同而没有变化,所以可知,即使在此重复10次熔化凝固试验后,也没有胶囊的破坏,维持着核－壳结构。

[0144] (热耐久性试验)

[0145] 进行热耐久性试验,使用实施例1－1的试料,在Ar气氛下,以10℃/min的升温速度,升温至高于构成核心粒子的Sn的熔点(232℃)的300℃或400℃后,进行自然冷却。而且,以SEM观察热耐久性试验后的试料的外观。其结果显示在图6中。

[0146] 在图6中,上部分是以300℃进行了热处理的试料的照片,下部分以400℃进行了热处理的试料的照片。在图6中央的上下部分的照片中,粒子表面的深灰表示检测出Al。由图6的照片证实,未确认到因热处理造成壳的熔融或膨胀,也没有Sn的渗漏、粒子表面的缺陷,维持着胶囊结构。由此可知,本实施方式的潜热蓄热粒子具有优异的热耐久性。

[0147] 使用实施例1－1的试料,如前述进行重复合计10次或合计100次的试验。然后,分别在杂化后且重复试验前、重复10次试验后、重复100次试验后,以上述条件进行XRD测量。其结果显示在图7中。图7中,A表示杂化后且重复试验前的结果,B表示重复10次试验后的结

果,C表示重复100次试验后的结果。

[0148] 由所述图7的结果可确认,随着重复试验的次数增加,Sn的氧化进展,在第10次重复试验时确认到SnO的峰,在第100次重复试验时确认到SnO_2的峰。

[0149] 使用实施例1－1的试料,以前述同样方式进行SEM观察。所得到的SEM照片显示在图8中。图8左是杂化后且重复试验前的照片,图8右是重复试验100次后的照片。在图8左右各方的照片中,下方照片是上方照片的白色四方框的放大照片。由图8的照片可知,即使在重复试验100次后,构成包覆部的Al_2O_3粒子的形状仍维持稳定的形状,几乎没有变化。

[0150] 另外使用实施例1－1的试料,使用安装有能量色散型X射线分析装置(EDS)的扫描型透射电子显微镜(STEM),进行映射分析。使用由实施例得到的试料,以聚焦离子束装置(日本电子,JEM－9320FIB)使之薄膜化,得到STEM－EDS观察用试料。作为所述薄膜化的条件,使加速电压为30kV,使用Ga液体金属作为离子源。在STEM－EDS观察中,使用具备能量色散型X射线分析装置(日本电子社制,产品编号:JED－2300T)的透射型电子显微镜(日本电子社制,产品编号:JEM－ARM200F)。作为观察条件,采用200kV的加速电压,直径1nm的射束直径。作为其观察结果,核心粒子与包覆部的边界区域的STEM－EDS照片显示在图9中。在图9中,按照从上开始的顺序,显示杂化后且重复试验前、重复试验10次后、重复试验100次后的照片。另外在各照片中,按从左开始的顺序,显示HAADF(High－angle Annular Dark Field,高角环形暗场)像、Sn映射像、Al映射像、O(氧)映射像。由此图9的图像可知,在核心粒子与包覆部的边界区域,包覆部为核心粒子的成分混合到Al_2O_3中的状态。

[0151] 此外,进行构成潜热蓄热粒子的包覆部的粒子的观察。作为其结果,图10中显示杂化后且重复试验前的照片,图11中显示重复试验10次后的照片,图12中显示重复试验100次后的照片。

[0152] 在图10中,A是构成潜热蓄热粒子的包覆部的多个粒子的照片,B是构成包覆部的1个粒子的截面照片,C是B照片中i的放大照片,D是B照片中ii的放大照片。由图10的B～D可知,构成包覆部的粒子,如B所示,由浅灰的内部和深灰的层形成,深灰的层如D所示为非晶质,另外在浅灰的内部,可观察到B照片的i所示这样的多个白色的块,此i所示这样白色的块,如C照片所示是Sn。即,构成包覆部的粒子,是在内部含有金属Sn的Al_2O_3粒子。

[0153] 在图11中,A是构成潜热蓄热粒子的包覆部的多个粒子的照片,B是多个粒子之中的1个粒子的外观照片,C是B中iii的放大照片。由这些照片可知,在重复试验10次后,在构成包覆部的粒子表面,存在许多在B中由接近于白色的灰色表示的SnO。

[0154] 此外,在图12中,A是构成潜热蓄热粒子的包覆部的多个粒子的照片,B是构成包覆部的1个粒子的截面照片,C～E是B照片中iv～vi各自的放大照片。由这些照片可知,在重复试验100次后,构成B的包覆部的1个粒子的截面照片中,在粒子的内部由浅灰表示的v的α－Al_2O_3之中,存在由接近于白色的灰色表示的iv的SnO_2。另外可知,在构成包覆部的靠近粒子表面的vi中,存在Sn氧化物和Al氧化物的晶体结构。

[0155] 另外,使用实施例1－1的试料,调查重复试验的次数对差示扫描量热结果所表现出的影响。作为其结果,将关于重复试验1次后、10次后、25次后、50次后、100次后各自的差示扫描量热结果显示在图13中。另外在图14中显示,相对于重复试验次数的、在熔化时和凝固时潜热量的变化,并且显示凝固峰温度的变迁。

[0156] 由上述图7～图14的观察结果和测量结果可知如下。首先,在潜热蓄热粒子的表

面,并非是作为核心粒子的Sn粒子被构成包覆部的α－Al_2O_3致密地覆盖,而是散布存在有核心粒子的Sn露出位置,另外,在构成包覆部的α－Al_2O_3中进入了作为核心粒子成分的Sn。这可以推测是由于,通过杂化而制造本实施方式的潜热蓄热粒子时,作为子粒子的α－Al_2O_3粒子与作为核心原料粒子的Sn粒子碰撞,Sn反复附着到α－Al_2O_3粒子上。另外可认为,通过重复试验,所述α－Al_2O_3中的Sn被氧化,形成SnO。此外还可认为,随着重复试验的次数增加,则氧化进展,从而存在SnO_2。还有,上述现象被认为替代重复试验,在杂化后实施热处理而得到的潜热蓄热粒子中也可见同样的现象。

[0157] 另外在图14中,重复试验60次以后,潜热量几乎为一定。这可认为,例如在核心粒子的Sn露出位置散布存在之处,构成核心粒子的Sn随着重复试验的次数增加而作为氧化物被消耗,但伴随重复试验的次数增加,在核心粒子与包覆部的边界区域Sn氧化物增加,其作为抗氧化层起作用,Sn的氧化停止,其结果是潜热量稳定。

[0158] [实施例2]

[0159] 在实施例2中,按照子粒子相对于全部原料粒子的比例为40vol％(体积％)的调合比率,准备成分为Sn的平均粒径150μm的核心原料粒子、和成分为Al的平均粒径2μm的子粒子。这些原料粒子的外观照片显示在图15中。将这些原料粒子,与实施例1同样地投入到高速气流冲击装置中,以圆周速度:80m/s,处理时间:3分钟的条件,通过高速气流冲击法,实施使Al的子粒子与Sn的核心原料粒子碰撞的杂化,得到试料。还有,在实施例2中,未进行杂化后的热处理。

[0160] (杂化后的SEM观察)

[0161] 以SEM(JEOL,JSM－7001FA)观察杂化后的试料(潜热蓄热粒子)的截面,且也进行EDS分析(能量色散型X射线分光分析)。其结果显示在图16中。在图16右的EDS分析结果中,接近各粒子的中央黑色的灰色部分表示检测到Sn,包围其周围的壳状的浅灰部分表示检测到Al。由此图16可知,与实施例1中使用Al_2O_3作为子粒子的情况同样,以Al作为子粒子时也能够胶囊化,能够制作微小级别的潜热蓄热粒子。

[0162] (重复试验(重复耐久性试验))

[0163] 使用实施例2的试料,使重复次数为50次,除此以外均与实施例1同样的方式进行熔化凝固重复试验。然后,进行重复50次熔化凝固试验前后的试料(潜热蓄热粒子)的外观和截面的EDS分析。其结果显示在图17中。

[0164] 在图17右的EDS分析结果中,接近各粒子中央黑色的灰色部分表示检测到Sn,包围其周围的壳状的浅灰部分表示检测到Al。据此图17,根据重复50次熔化凝固试验前的试料(潜热蓄热粒子)的照片、和所述图16的照片,可知Al微粒子附着固定在所得到的试料(潜热蓄热粒子)的表面而形成“层状”的壳。此外在壳部检测到Al,在核心部检测到Sn,可知形成有Sn－Al核壳结构。另外可知,这一结构在重复50次熔化凝固试验后仍可维持。作为像这样能够在核心粒子的表面形成“层状”的壳的理由,可认为是Al子粒子附着固定在核心粒子的表面后,在其他Al子粒子接连碰撞的冲击下,附着固定在表面的Al子粒子被击碎,形成层状的壳。另外可知,在实施例2中,使用尺寸稍大的核心粒子,但即使在这种情况下,通过调整处理条件、子粒子相对于核心粒子的比例等,也能够在核心粒子的表面形成壳。

[0165] [实施例3]

[0166] 在实施例3中,将平均粒径为20－37μm的Al－25mass％Si用于核心粒子,作为子粒

子,使用表2所示的各种Al化合物。下述表2的条件,以实施例1同样的方式进行杂化,得到试料。杂化后,以表2所示的条件进行热处理。

[0167] 【表2】

[0168]

No.	核心原料粒子		子粒子			杂化		热处理
	成分	平均粒径 μm	成分	平均粒径 μm	体积比	圆周速度	处理时间	
3－1	Al-25mass%Si	20-37	α-Al2O3	0.3	20vol%	80 m/s	3 min	1000℃ or 1150℃, O2, 3h
3－2	Al-25mass%Si	20-37	AlOOH	0.7	20vol%	80 m/s	3 min	1000℃ or 1150℃, O2, 3h
3－3	Al-25mass%Si	20-37	Al(OH)3	—	20vol%	80 m/s	3 min	1000℃ or 1150℃, O2, 3h

[0169] (热处理前后的SEM观察)

[0170] 以SEM(JEOL,JSM－7001FA)观察热处理前后的潜热蓄热粒子的外观,并且也进行EDS分析。作为其结果,热处理前的试料(子粒子为α－Al_2O_3,AlOOH)的SEM显微镜照片显示在图18中,热处理后的试料(子粒子为α－Al_2O_3)的外观的SEM显微镜照片和EDS分析结果显示在图19中,热处理后的试料(子粒子为α－AlOOH)的外观的SEM显微镜照片和EDS分析结果显示在图20中,热处理后的试料(子粒子为$Al(OH)_3$)的外观的SEM显微镜照片和EDS分析结果显示在图21中。另外以1000℃热处理后的各试料截面的SEM显微镜照片和EDS分析结果显示在图22中。在此图19～图21的各照片中,以温度分别显示的4张照片之中左下的照片表示EDS分析结果,深灰表示检测到Al,未被深灰覆盖而是接近白色的灰色表示检测到Sn。另外图22中间各EDS分析结果中,粒子截面接近黑色的灰色表示检测到Si,其周围的浅灰表示检测出Al,粒子表面的灰色部分表示检测到Al和O。由这些照片可知,无论热处理前后,在核心粒子的表面,含Al的包覆部均几乎无间隙地均匀形成。另外由所述图22的各下部分的照片可知,在包覆部的表面,形成有来自于子粒子的粒子集合体,包覆部的至少一部分为粒子形状。

[0171] (热处理后的XRD测量)

[0172] 以实施例1同样方式进行热处理后的潜热蓄热粒子的XRD测量。其结果关于以1000℃进行了热处理的试料显示在图23中,以1150℃进行了热处理的试料显示在图24中。由这些图可知,高温下热处理后的任一试料均是,核心部由Al－Si形成,在包覆部形成有α－Al_2O_3。

[0173] (热处理后的DSC测量)

[0174] 以实施例1同样的方式进行热处理后的潜热蓄热粒子的DSC测量。其结果关于在1000℃进行了热处理的试料显示在图25中。由此图可知,高温下热处理后的任一试料,均维持200J/g以上的高潜热量,作为高密度蓄热体有用。另外,关于以1150℃热处理的试料显示在图26中。据此图可知,即使以更高温进行热处理之后的情况下,所有试料也均显示出150J/g以上的高潜热量。

[0175] (重复试验后的SEM观察)

[0176] 使用将α－Al_2O_3用作子粒子的实施例3－1的潜热蓄热粒子,在气氛为21％氧浓度的氧气氛下,除以此外与实施例1相同,进行100次的重复试验。然后,以SEM(JEOL,JSM－7001FA)观察重复试验前后的潜热蓄热粒子的外观,并且也进行EDS分析。作为其结果,将重

复试验前后的照片显示在图27中。在图27下部分所示的EDS分析结果中,各粒子表面的深灰表示检测到Al,在一部分粒子上观察到的接近白色的灰色表示检测到Sn。由此图27可确认,即使进行重复试验,外观、成分也都几乎没有变化,不存在PCM渗漏,可维持形状,显示出高耐久性。

[0177] [实施例4]

[0178] 在实施例4中,将粒径为10μm以上、筛下低于38μm的Zn－10mass％Al用于核心粒子,作为子粒子,以表3所示的各种体积比使用AlOOH。核心粒子和子粒子的合计量为30g。按下述表3的条件,以实施例1同样的方式进行杂化。表3中的圆周速度80m/s相当于13000rpm。用于杂化的高速气流冲击装置的碰撞室的气氛为Ar气氛。杂化后,以表3所示的条件进行热处理,得到试料。从室温至表3所示热处理的温度的升温和冷却为50℃/min。

[0179] 【表3】

[0180]

No.	核心原料粒子		子粒子			杂化		热处理
	成分	粒径 μm	成分	平均粒径 μm	体积比	圆周速度	处理时间	
4－1	Zn-10mass%Al	-38	AlOOH	0.7	40vol%	80 m/s	3 min	800℃, O2, 3h
4－2	Zn-10mass%Al	-38	AlOOH	0.7	30vol%	80 m/s	3 min	800℃, O2, 3h
4－3	Zn-10mass%Al	-38	AlOOH	0.7	20vol%	80 m/s	3 min	800℃, O2, 3h

[0181] (重复试验(重复耐久性试验))

[0182] 使用实施例4－1和4－3的试料,进行重复300次熔化凝固的试验。详细地说,就是在大气(Air)气氛中,以50℃/min从室温升温至250℃,在250℃下保持10分钟后,作为第1次,是从250升温500℃,以500℃保持2分钟后,降温至250℃并保持2分钟。然后作为第2次,是再次从250升温至500℃,并在500℃下保持2分钟后,降温至250℃并保持2分钟(升温速度和降温速度均为50℃/min),以上操作合计重复300次。

[0183] (热处理前后和重复试验后的SEM观察)

[0184] 以扫描型电子显微镜(SEM,日本电子株式会社制,产品编号:JSM－7001FA),观察热处理前后和重复试验后的潜热蓄热粒子的外观。作为其结果,将子粒子的体积比为20vol％的试料的SEM显微镜照片显示在图28中,子粒子的体积比为30vol％的试料的SEM显微镜照片显示在图29中,子粒子的体积比为40vol％的试料的SEM显微镜照片显示在图30中。在本实施例中,附图中的“After Hybridixed”表示杂化后且热处理前的试料,“After heat-oxidation treatment”表示热处理后且未进行重复试验的试料,“After cyclic test of 300times”表示重复试验后的试料的结果。以下相同。

[0185] (重复试验前后的DSC测量)

[0186] 以实施例1同样的方式进行重复试验前后的试料的DSC测量。作为其结果,将子粒子的体积比为20vol％的试料的DSC测量结果(热处理后)显示在图31中,子粒子的体积比为20vol％的试料的DSC测量结果(重复试验300次后)显示在图32中,子粒子的体积比为30vol％的试料的DSC测量结果(热处理后)显示在图33中,子粒子的体积比为40vol％的试料的DSC测量结果(热处理后)显示在图34中,子粒子的体积比为40vol％的试料的DSC测量结果(重复试验300次后)显示在图35中。

[0187] 由这些图可知,使熔点约为380℃的Zn合金胶囊化而成的试料,即使重复试验后,也均显示出与重复试验前相同的特性。

[0188] [实施例5]

[0189] 在实施例5中,如表4所示,将平均粒径为25～38μm的Al－26.5mass％Cu－5.4mass％Si用于核心粒子,将α－Al_2O_3用作子粒子。核心粒子(15.37g)和子粒子(4.63g)的合计量为20g。以下述表4的条件,以实施例1同样的方式进行杂化。用于杂化的高速气流冲击装置的碰撞室的气氛为Ar气氛。杂化后,以表4所示的条件进行热处理,得到试料。从室温至表4所示热处理温度的升温为10℃/min。

[0190] 【表4】

[0191]

No.	核心原料粒子		子粒子			杂化		热处理
	成分	平均粒径 μm	成分	平均粒径 μm	体积比	圆周速度	处理时间	
5－1	Al-26.5mass%Cu-5.4mass%Si	25-38	α-Al2O3	0.3	20vol%	80 m/s	3 min	1000℃, O2, 3h

[0192] (重复试验(重复耐久性试验))

[0193] 使用实施例5－1的试料,进行重复100次熔化凝固的试验。详细来说,在制作试料后,在大气(Air)气氛中,以50℃/min从1000℃冷却至300℃,以300保持10分钟后回到室温,其后,作为第1次,从300℃升温至650℃,以650℃保持2分钟之后,降温至300℃并保持2分钟。然后作为第2次,再次从300℃升温至650℃,以650℃保持2分钟之后,降温至300℃并保持2分钟(升温速度和降温速度均为50℃/min),以上操作合计重复100次。

[0194] (热处理前后和重复试验后的SEM观察)

[0195] SEM(JEOL,JSM－7001FA)观察热处理前后和重复试验后的潜热蓄热粒子的外观。其结果显示在图36中。

[0196] (重复试验前后的DSC测量)

[0197] 以实施例1同样的方式进行重复试验前后的试料的DSC测量。其结果显示在图37中。在图37中,一并显示热处理后且未进行重复试验的试料、和重复100次试验后的试料的结果。在图37中,热处理后的潜热蓄热粒子的熔解热ΔH为291J/g,重复试验后的潜热蓄热粒子的熔解热ΔH为300J/g。另外,热处理后的潜热蓄热粒子的凝固热ΔH为286J/g,重复试验后的潜热蓄热粒子的凝固热ΔH为281J/g。

[0198] 由这些图可知,使熔点约为525℃的Al合金胶囊化而成的试料即使在重复试验后,也显示出与重复试验前相同的表面性状和特性。

[0199] [实施例6]

[0200] 在实施例6中,如表5所示,将筛下低于45μm的Sn－9质量％Zn用于核心粒子,将α－Al_2O_3用作子粒子。核心粒子(26.46g)和子粒子(3.54g)的合计量为30g。以下述表5的条件,以实施例1同样的方式实施杂化,得到试料。用于杂化的高速气流冲击装置的碰撞室的气氛为Ar气氛。还有,在实施例6中,没有进行杂化后的热处理。

[0201] 【表5】

[0202]

No.	核心原料粒子		子粒子			杂化	
	成分	粒径 μm	成分	平均粒径 μm	体积比	圆周速度	处理时间
6－1	Sn-9mass%Zn	-45	α-Al2O3	0.3	20vol%	80 m/s	3 min

[0203] (原料(核心粒子)和杂化后的SEM观察)

[0204] 以SEM(JEOL,JSM—7001FA)观察原料(核心粒子)和杂化后的试料的外观。其结果显示在图38中。在图38中,上部的“Raw material”是原料(核心粒子)的SEM观察照片。

[0205] (原料(核心粒子)和杂化后的DSC测量)

[0206] 以实施例1同样的方式进行原料(核心粒子)和杂化后的试料的DSC测量。作为其结果,在图39中显示原料的DSC测量结果,图40中显示杂化后的试料的DSC测量结果。

[0207] 由这些图可知,杂化后的试料,具有与原料(核心粒子)相同的特性。

[0208] 如以上的实施例所示,根据本发明,能够达成不含Al或以Al以外的元素作为主要成分的金属PCM的微胶囊化。此外,能够实现至今为止未能实现的、包覆部由金属或Al_2O_3以外的陶瓷形成的微小级别的潜热蓄热粒子。此外,能够更简便地进行Al合金PCM的微胶囊化。

[0209] 本申请伴随以日本专利申请特愿2021—145531号为基础申请的优先权主张。特愿2021—145531号作为参照编入本说明书。

[0210] 符号说明

[0211] 1 原料粒子投入口

[0212] 2 转子

[0213] 3 叶片

[0214] 4 定子

[0215] 5 循环次路

[0216] 6 排放阀

[0217] 7 排出口

[0218] 8 核心原料粒子

[0219] 9 子粒子

[0220] 10 潜热蓄热粒子

[0221] 100 高速气流冲击装置

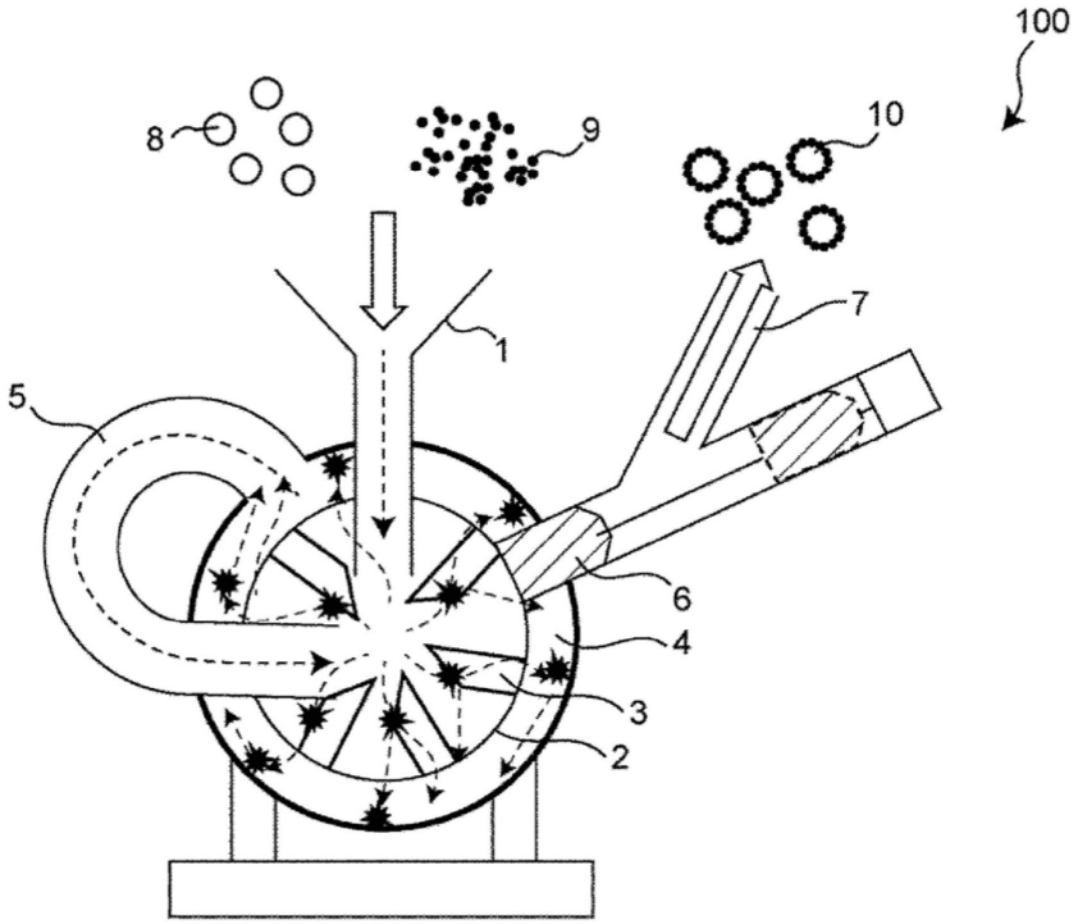

100
8
9
10
7
1
5
6
4
3
2

图1

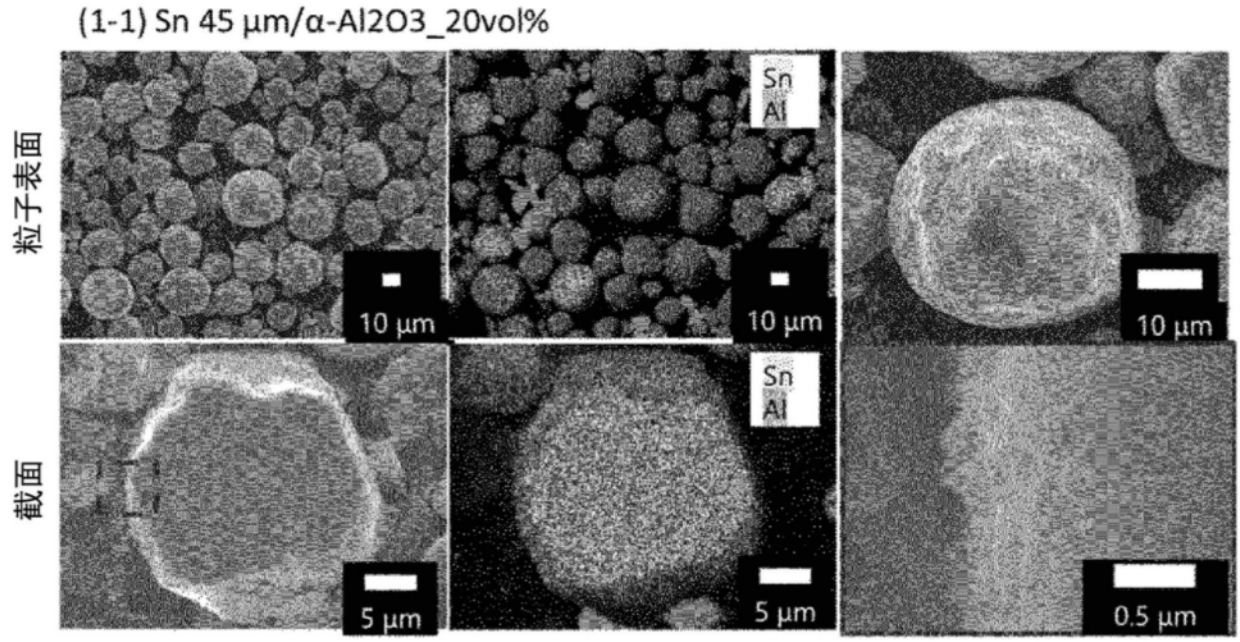

(1-1) Sn 45 μm/α-Al2O3_20vol%
粒子表面
截面
Sn
Al
10 μm
5 μm
0.5 μm

图2

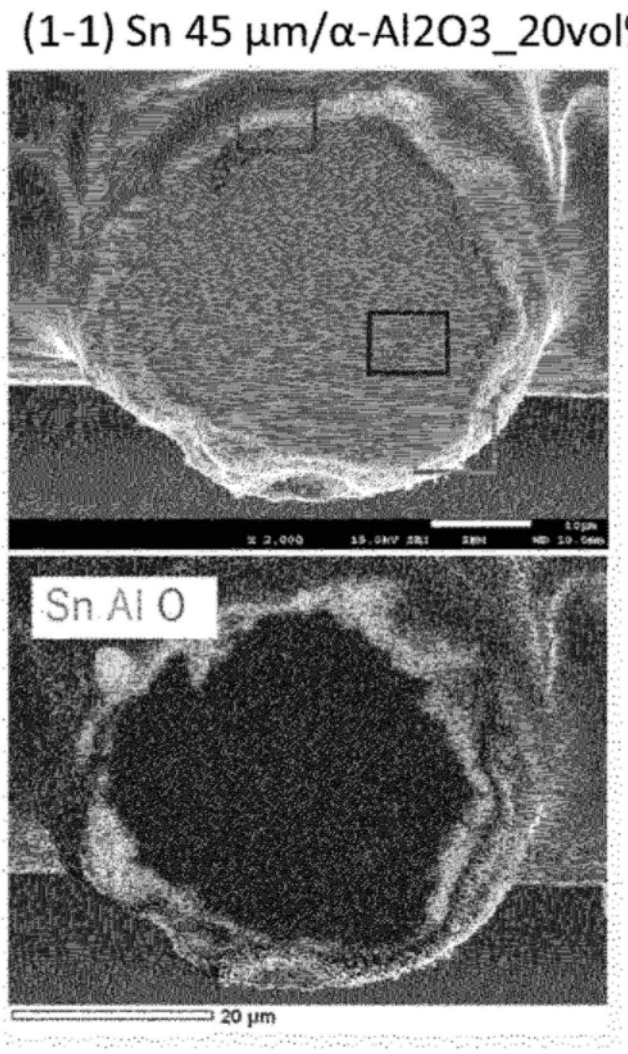


图3

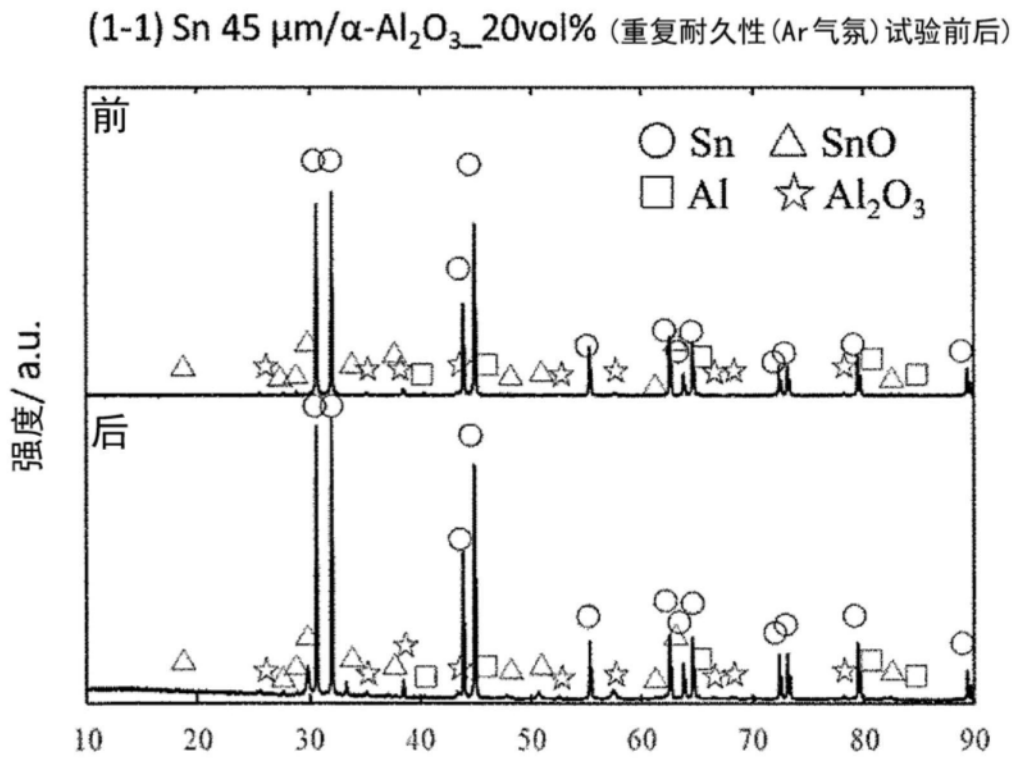

(1-1) Sn 45 μm/α-Al2O3_20vol% (重复耐久性(Ar气氛)试验前后)
前
后
Sn
SnO
Al
Al2O3
强度/a.u.
10
20
30
40
50
60
70
80
90

图4

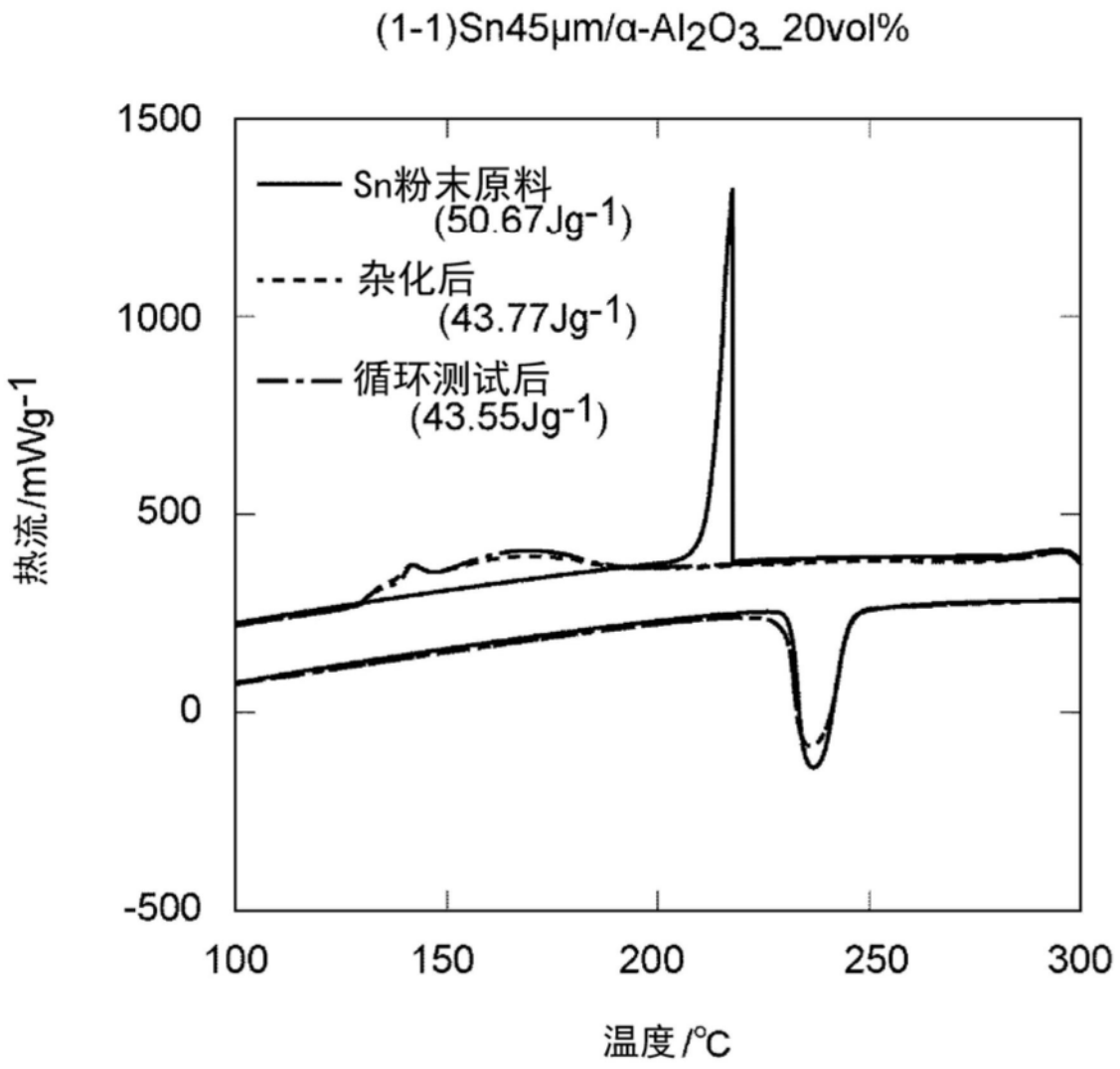

(1-1)Sn45μm/α-Al2O3_20vol%
Sn粉末原料
(50.67Jg-1)
杂化后
(43.77Jg-1)
循环测试后
(43.55Jg-1)
热流/mWg-1
1500
1000
500
0
-500
100
150
200
250
300
温度/℃

图5

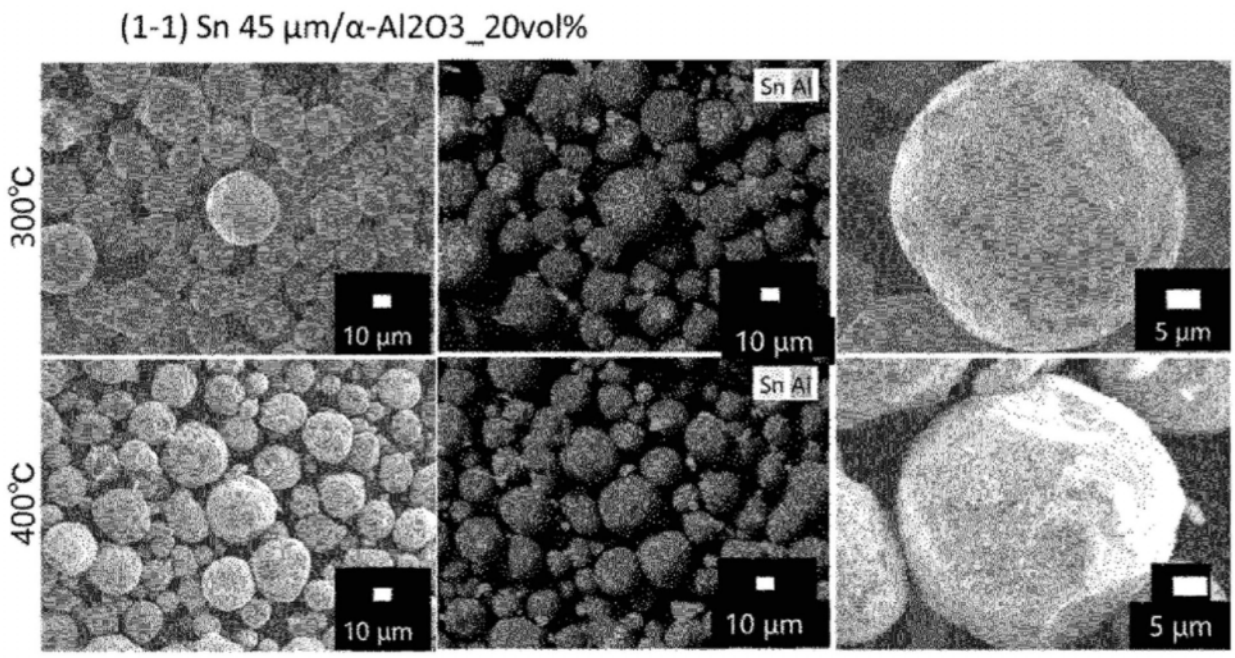

(1-1) Sn 45 μm/α-Al2O3_20vol%
300°C
400°C
Sn Al
Sn Al
10 μm
10 μm
10 μm
10 μm
5 μm
5 μm

图6

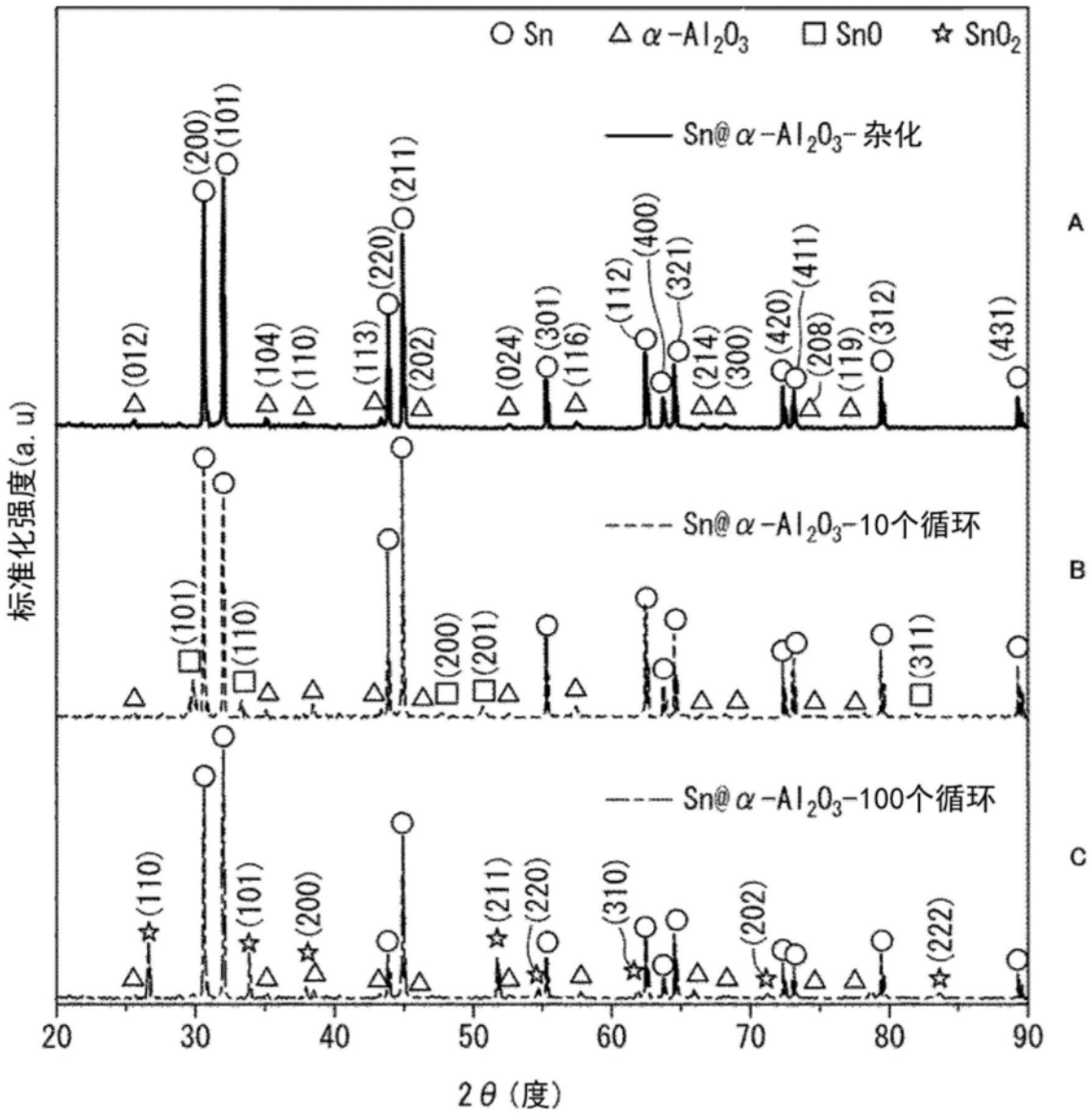

Sn
α-Al2O3
SnO
SnO2
Sn@α-Al2O3-杂化
Sn@α-Al2O3-10个循环
Sn@α-Al2O3-100个循环
A
B
C
标准化强度(a.u)
2θ(度)
20
30
40
50
60
70
80
90
(012)
(200)
(101)
(104)
(110)
(113)
(220)
(211)
(202)
(024)
(301)
(116)
(112)
(400)
(321)
(214)
(300)
(420)
(411)
(208)
(119)
(312)
(431)
(101)
(110)
(200)
(201)
(311)
(110)
(101)
(200)
(211)
(220)
(310)
(202)
(222)

图7

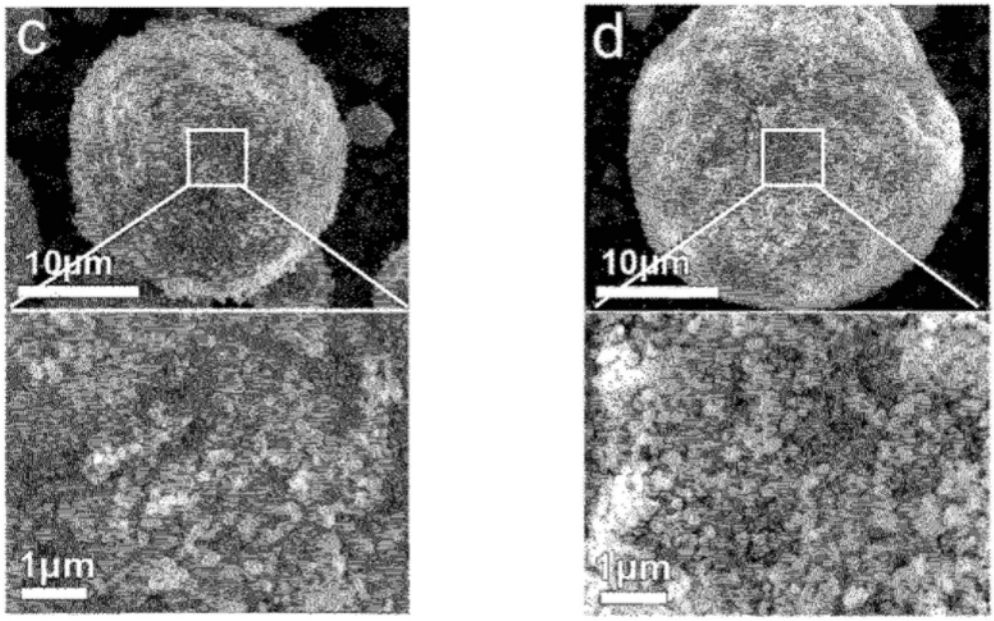

c
10μm
1μm
d
10μm
1μm

图8

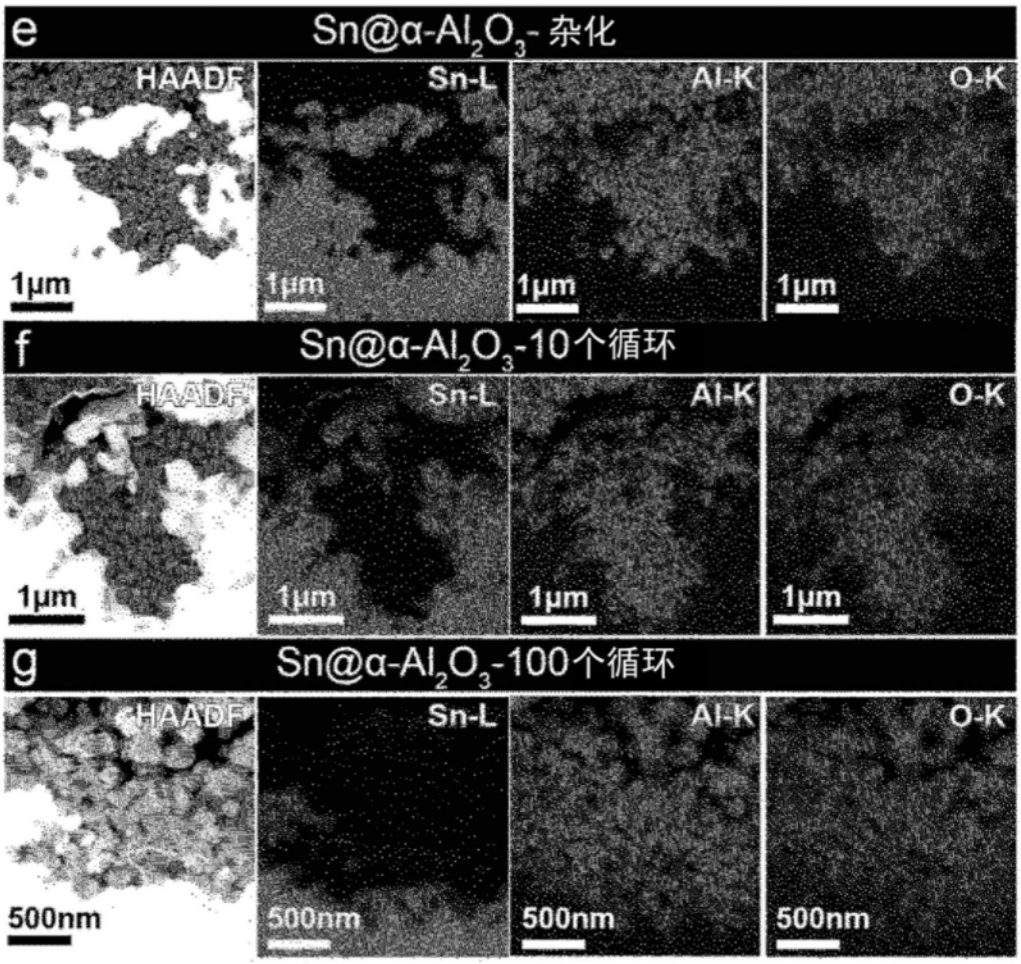

e
Sn@α-Al2O3-杂化
HAADF
Sn-L
Al-K
O-K
1μm
f
Sn@α-Al2O3-10个循环
g
Sn@α-Al2O3-100个循环
500nm

图9

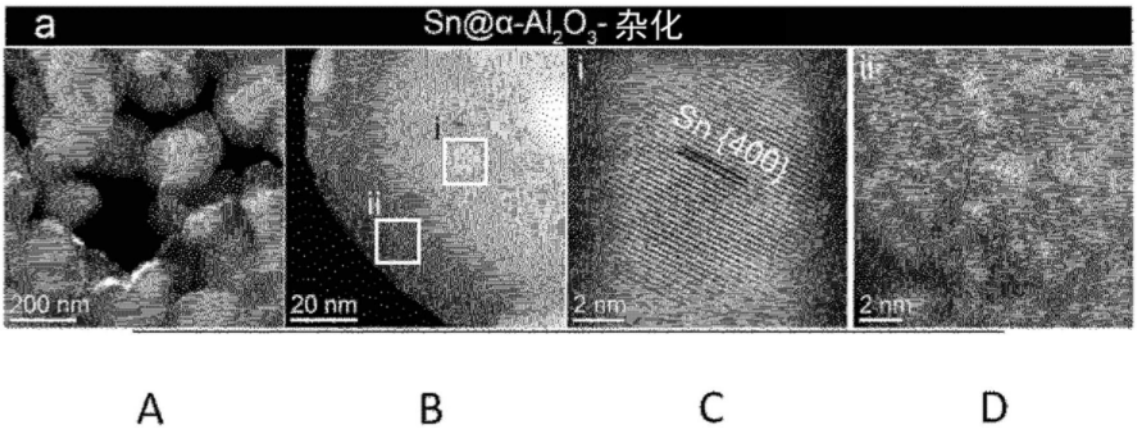

a
Sn@α-Al2O3-杂化
200 nm
20 nm
i
ii
Sn {400}
2 nm
2 nm
A
B
C
D

图10

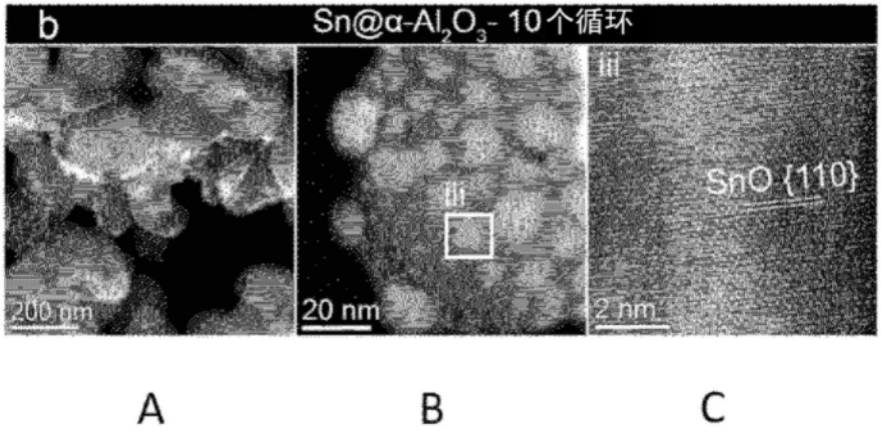

b
Sn@α-Al2O3-10个循环
200 nm
20 nm
iii
SnO {110}
2 nm
A
B
C

图11

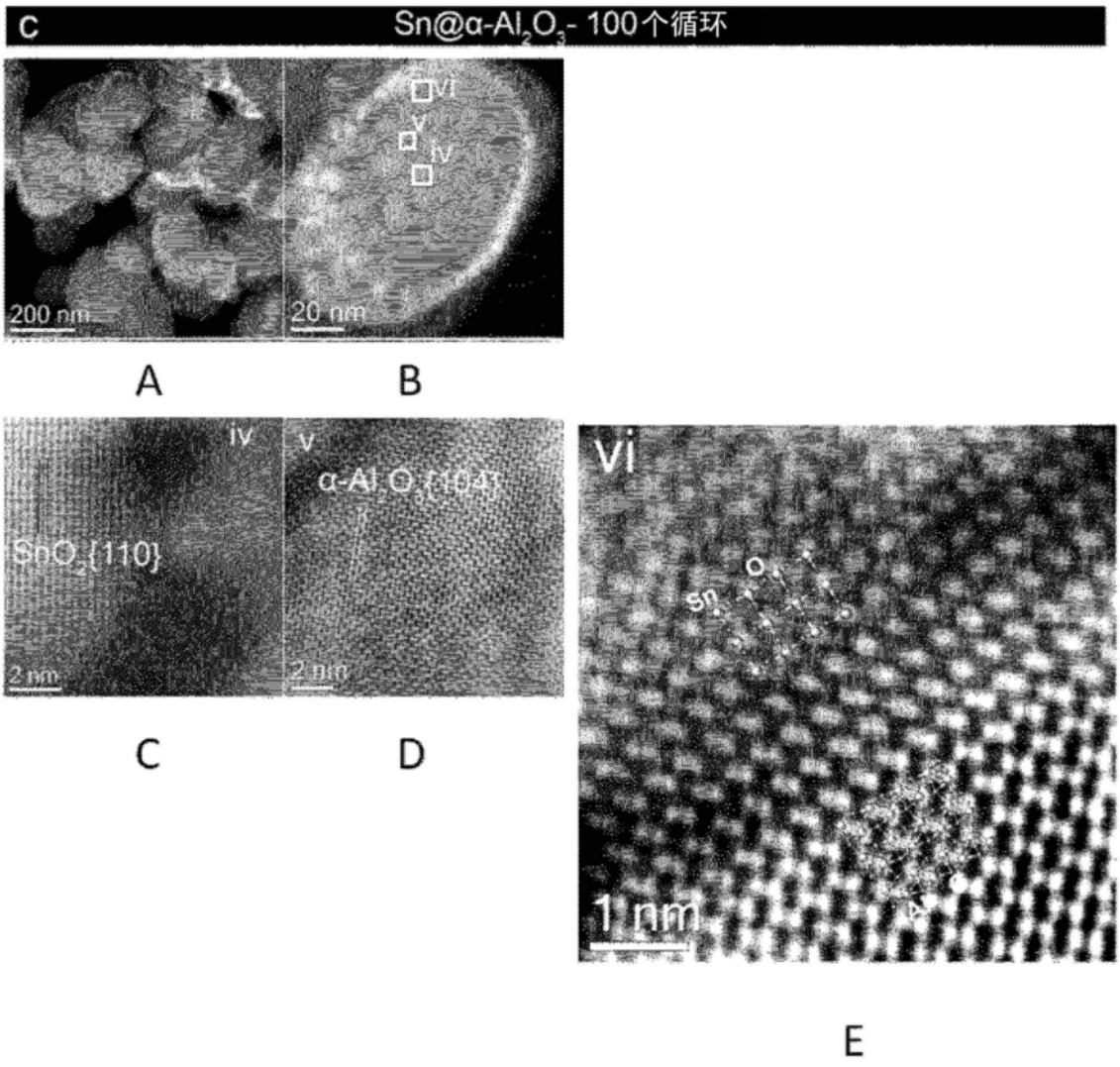

c
Sn@α-Al2O3- 100个循环
VI
V
IV
200 nm
20 nm
A
B
iv
SnO2{110}
2 nm
v
α-Al2O3{104}
2 nm
C
D
Vi
O
Sn
1 nm
E

图12

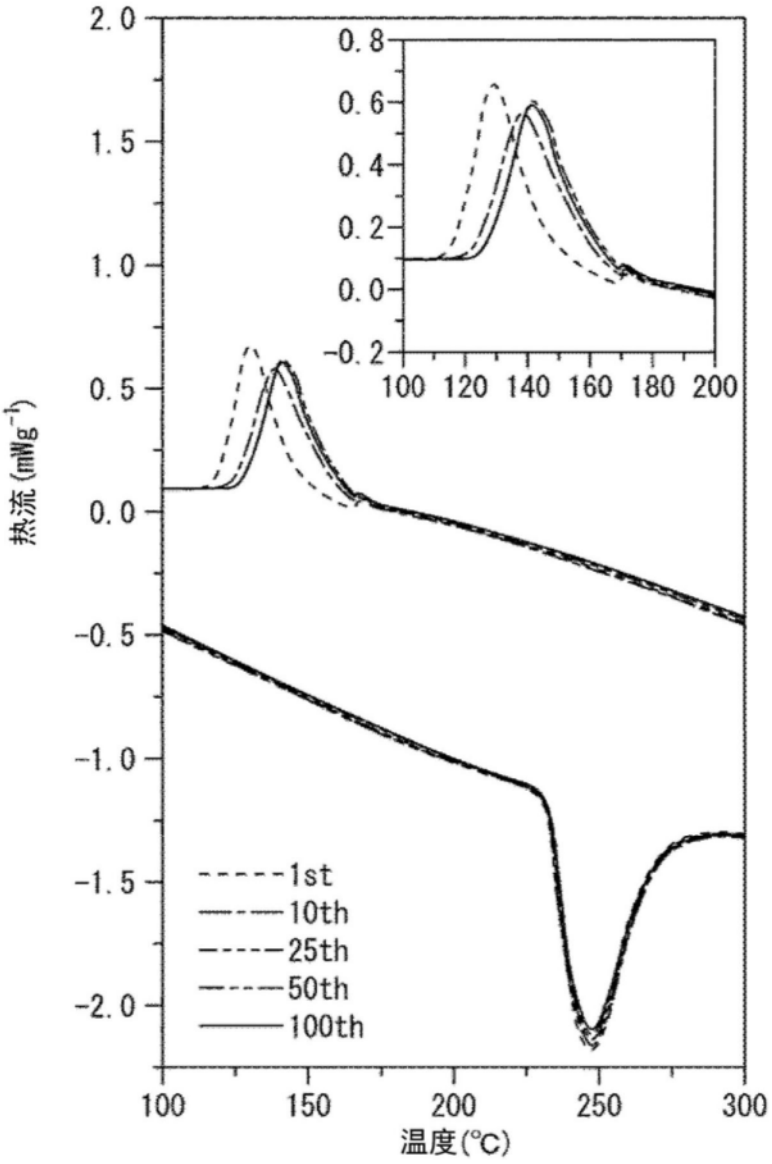

2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
热流(mWg⁻¹)
100
150
200
250
300
温度(℃)
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
100 120 140 160 180 200
1st
10th
25th
50th
100th

图13

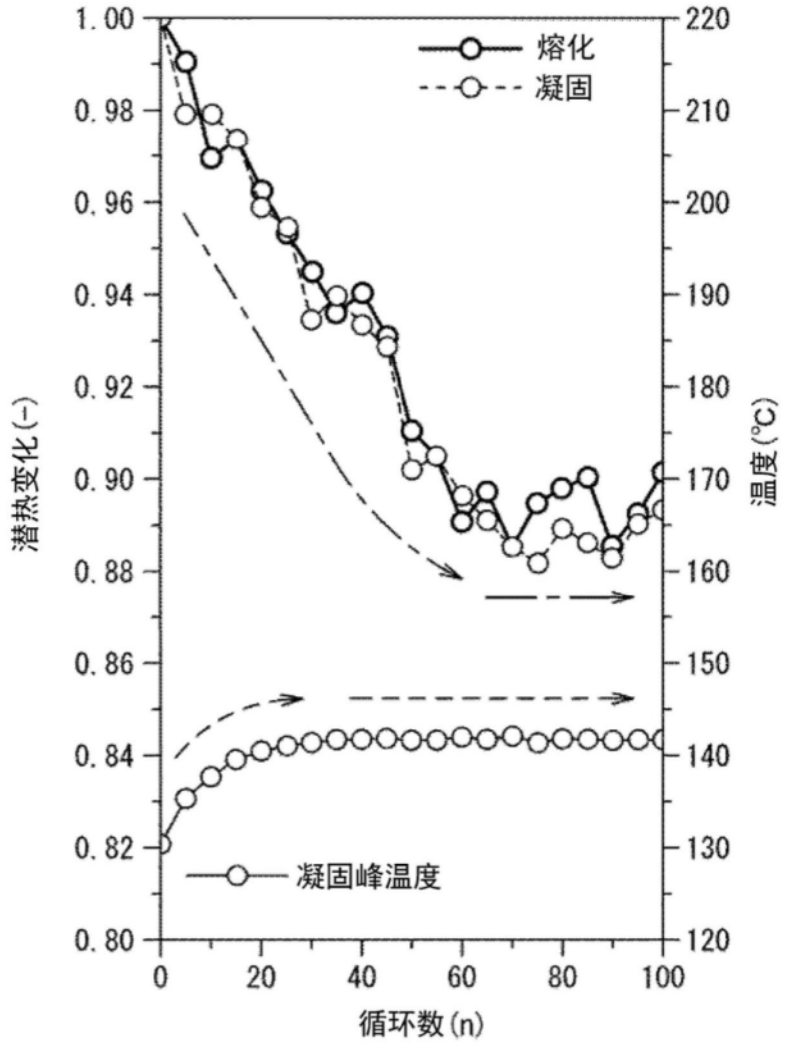

1.00
0.98
0.96
0.94
0.92
0.90
0.88
0.86
0.84
0.82
0.80
潜热变化(-)
220
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
温度(℃)
熔化
凝固
凝固峰温度
0
20
40
60
80
100
循环数(n)

图14

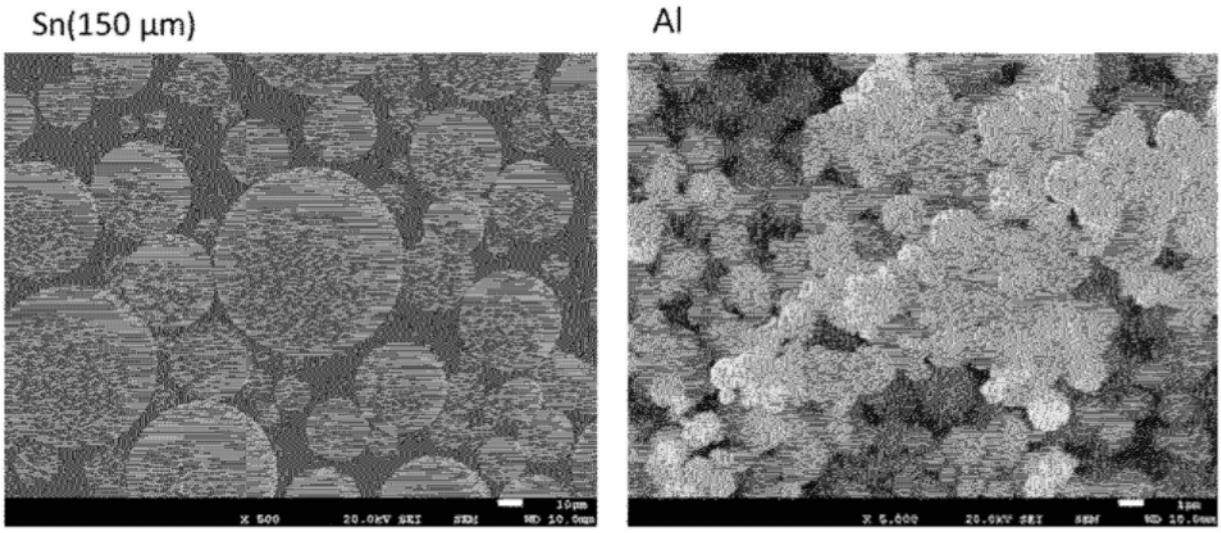

Sn(150 μm)
Al

图15

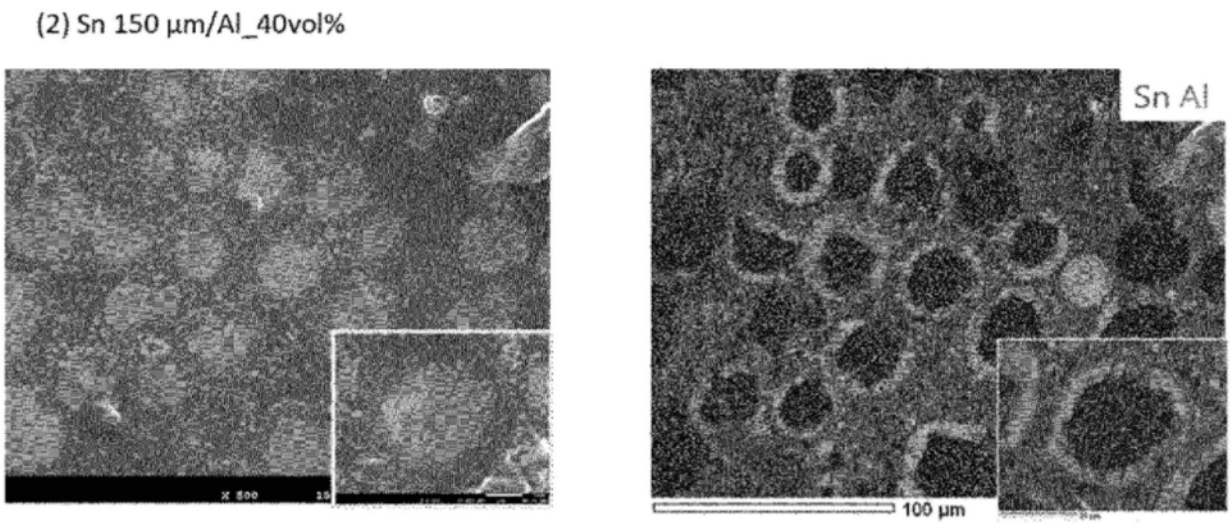

(2) Sn 150 μm/Al_40vol%
Sn Al
100 μm

图16

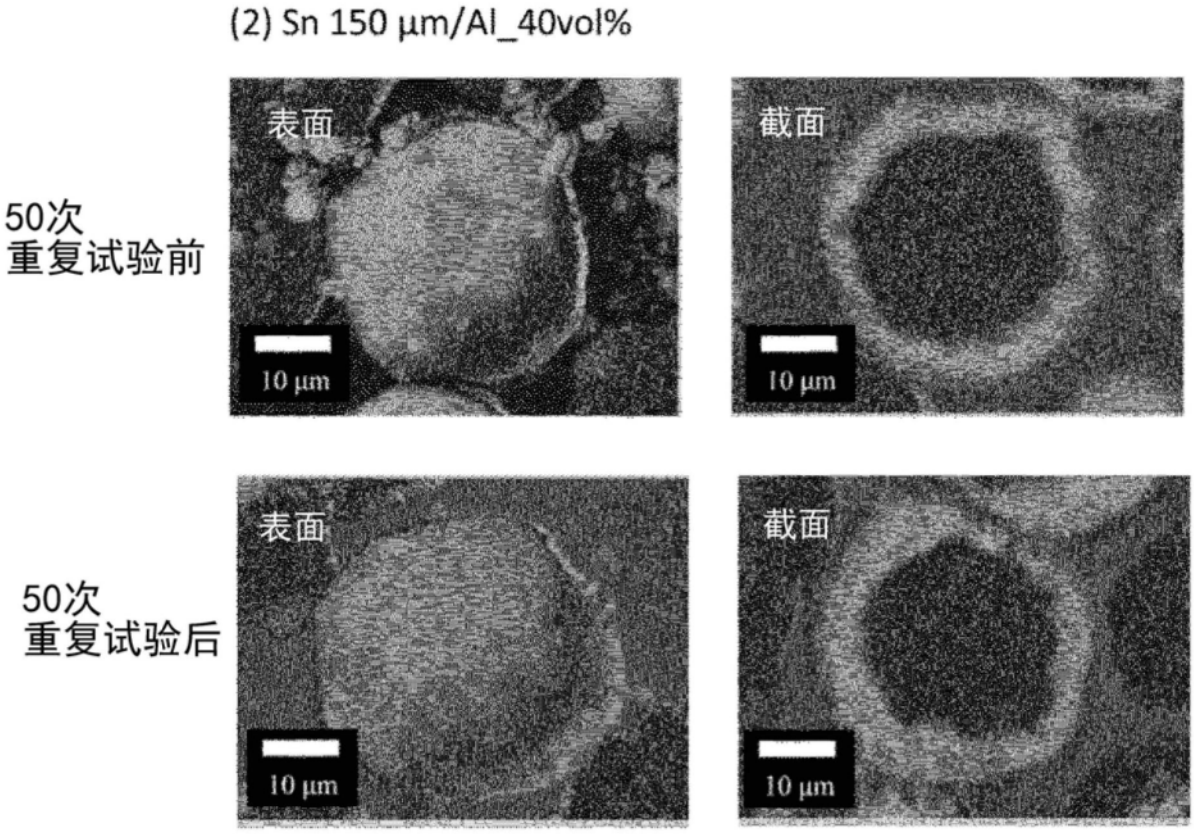

(2) Sn 150 μm/Al_40vol%
50次
重复试验前
表面
截面
10 μm
10 μm
50次
重复试验后
表面
截面
10 μm
10 μm

图17

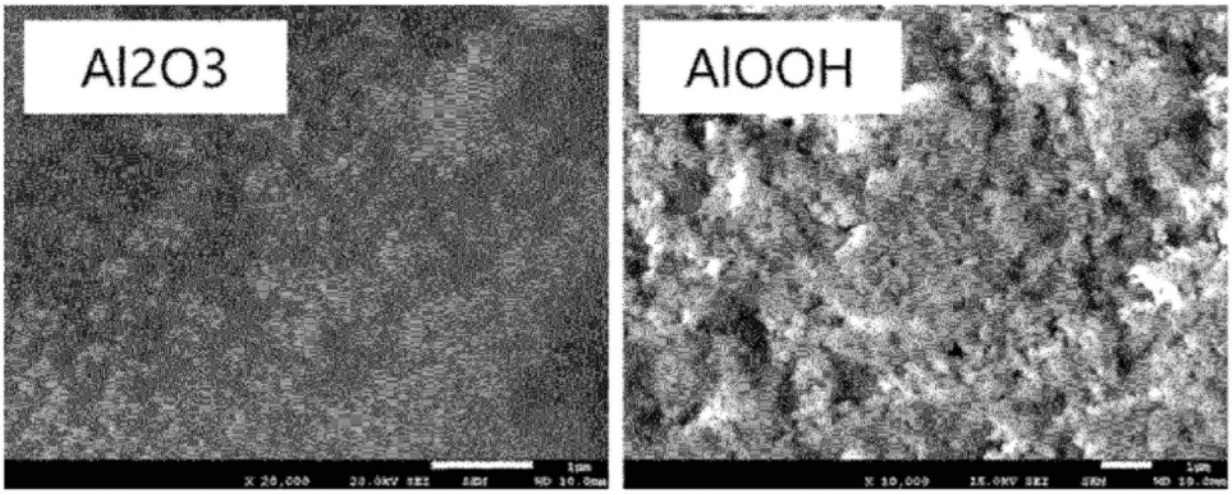

Al2O3
AlOOH

图18

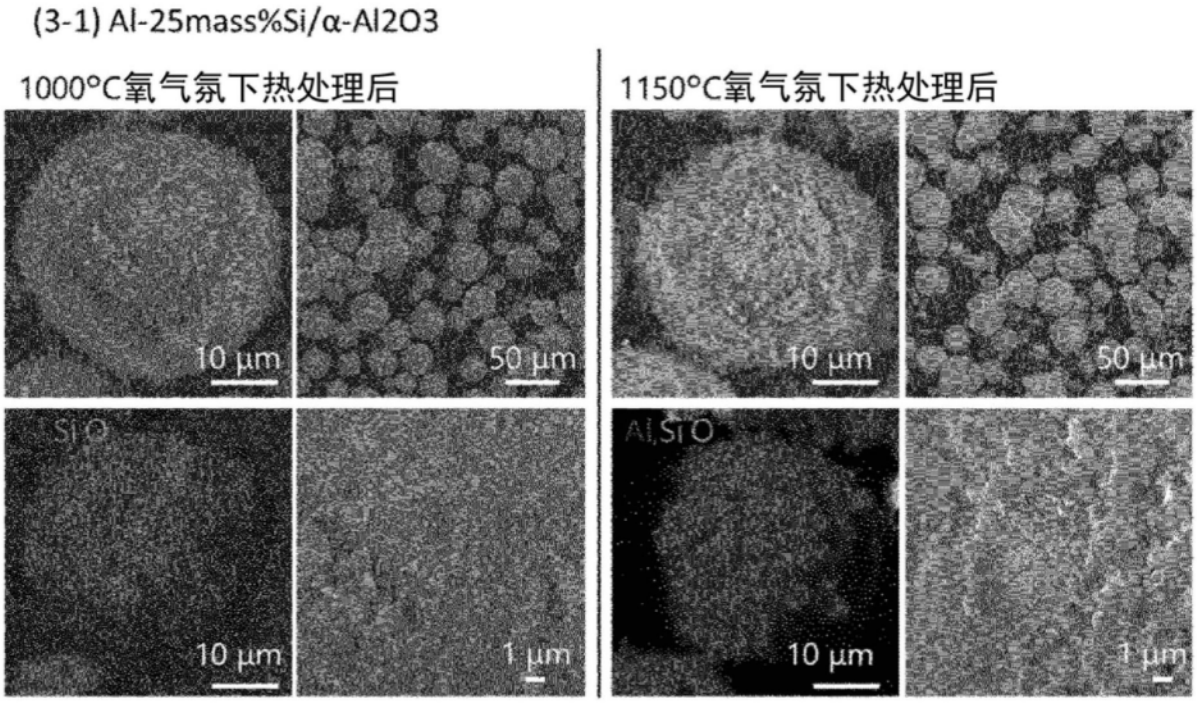

(3-1) Al-25mass%Si/α-Al2O3
1000°C氧气氛下热处理后
1150°C氧气氛下热处理后
10 μm
50 μm
10 μm
50 μm
Si O
Al Si O
10 μm
1 μm
10 μm
1 μm

图19

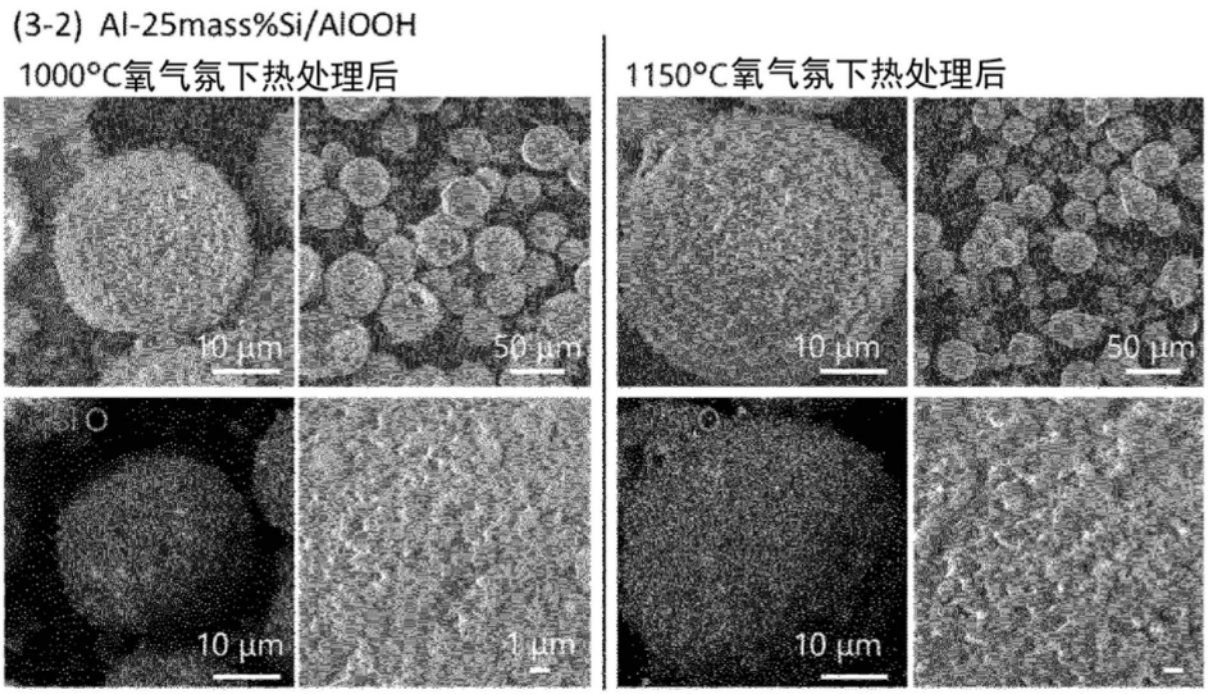

(3-2) Al-25mass%Si/AlOOH
1000°C氧气氛下热处理后
1150°C氧气氛下热处理后
10 μm
50 μm
10 μm
50 μm
Si O
10 μm
1 μm
O
10 μm

图20

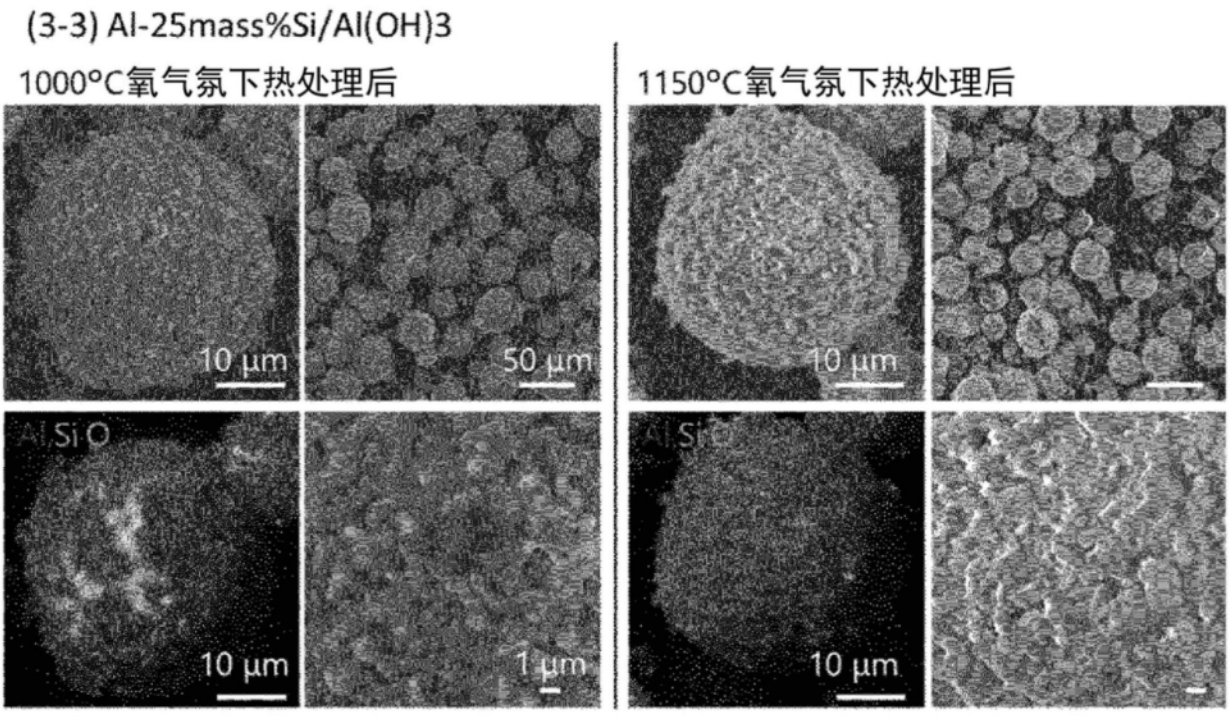

(3-3) Al-25mass%Si/Al(OH)3
1000°C氧气氛下热处理后
1150°C氧气氛下热处理后
10 μm
50 μm
10 μm
Si O
10 μm
1 μm
10 μm

图21

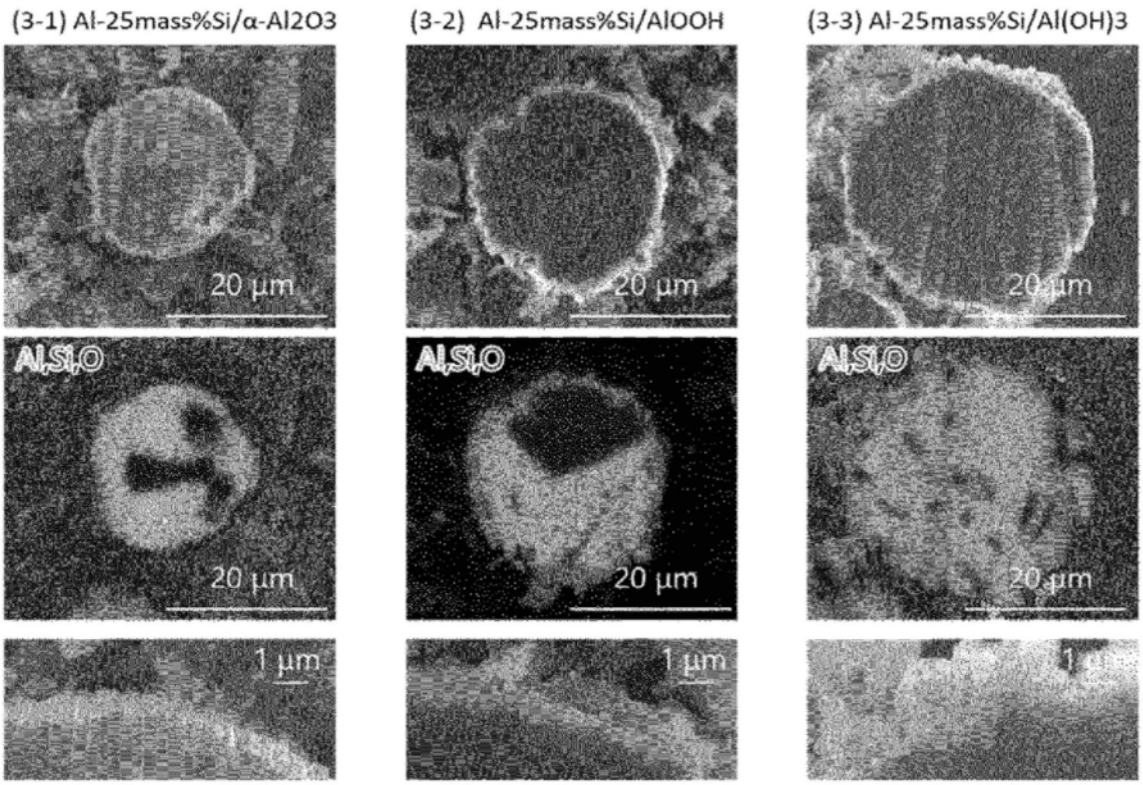

(3-1) Al-25mass%Si/α-Al2O3
(3-2) Al-25mass%Si/AlOOH
(3-3) Al-25mass%Si/Al(OH)3
20 μm
Al,Si,O
1 μm

图22

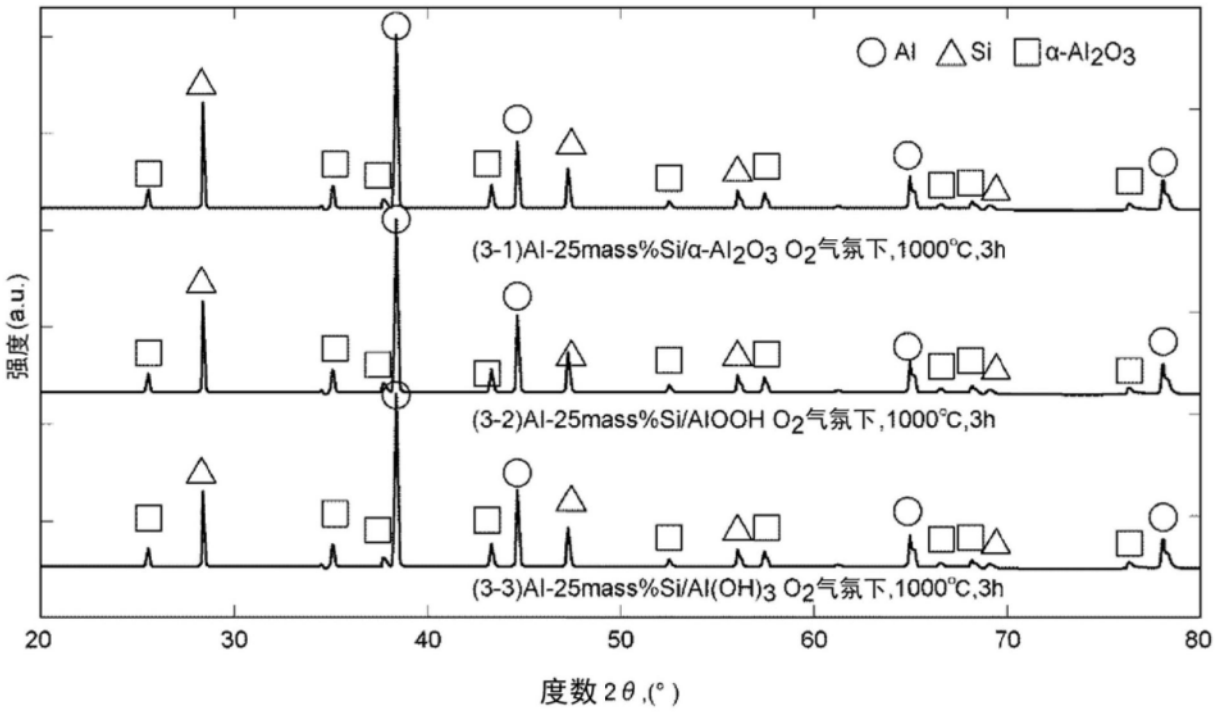

Al
Si
α-Al2O3
(3-1)Al-25mass%Si/α-Al2O3 O2气氛下,1000℃,3h
(3-2)Al-25mass%Si/AlOOH O2气氛下,1000℃,3h
(3-3)Al-25mass%Si/Al(OH)3 O2气氛下,1000℃,3h
强度(a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
度数 2θ,(°)

图23

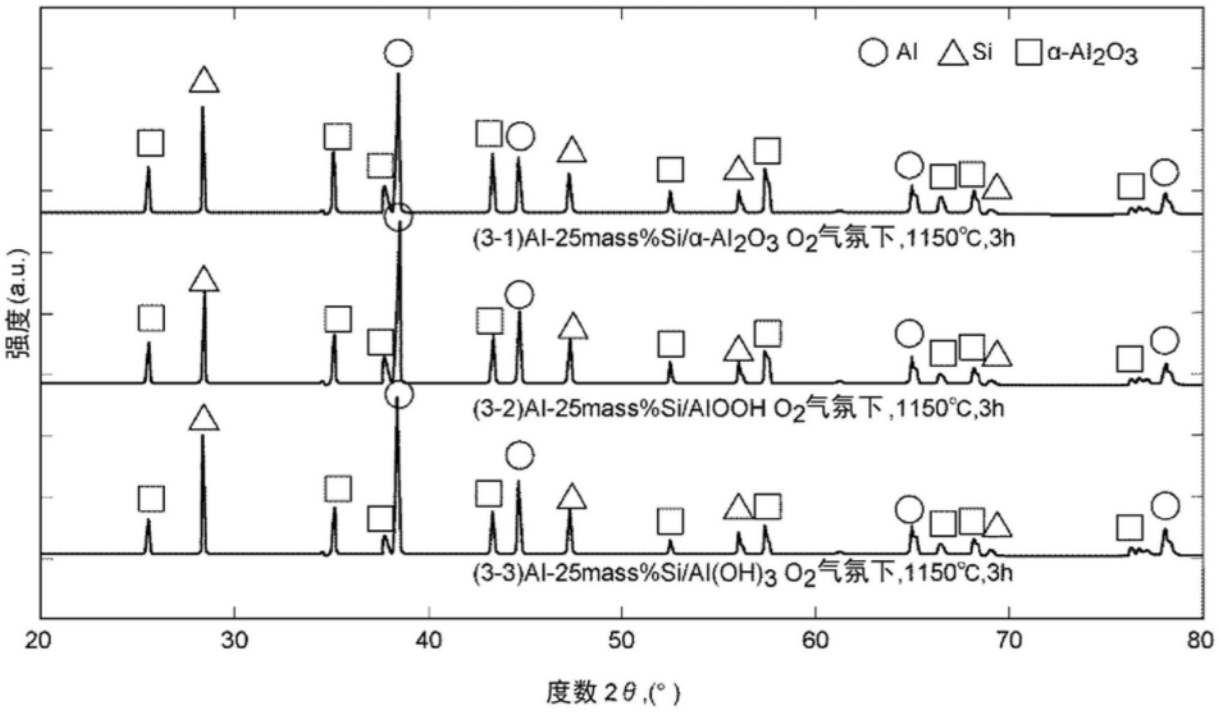

Al
Si
α-Al2O3
(3-1)Al-25mass%Si/α-Al2O3 O2气氛下,1150℃,3h
(3-2)Al-25mass%Si/AlOOH O2气氛下,1150℃,3h
(3-3)Al-25mass%Si/Al(OH)3 O2气氛下,1150℃,3h
强度(a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
度数 2θ,(°)

图24

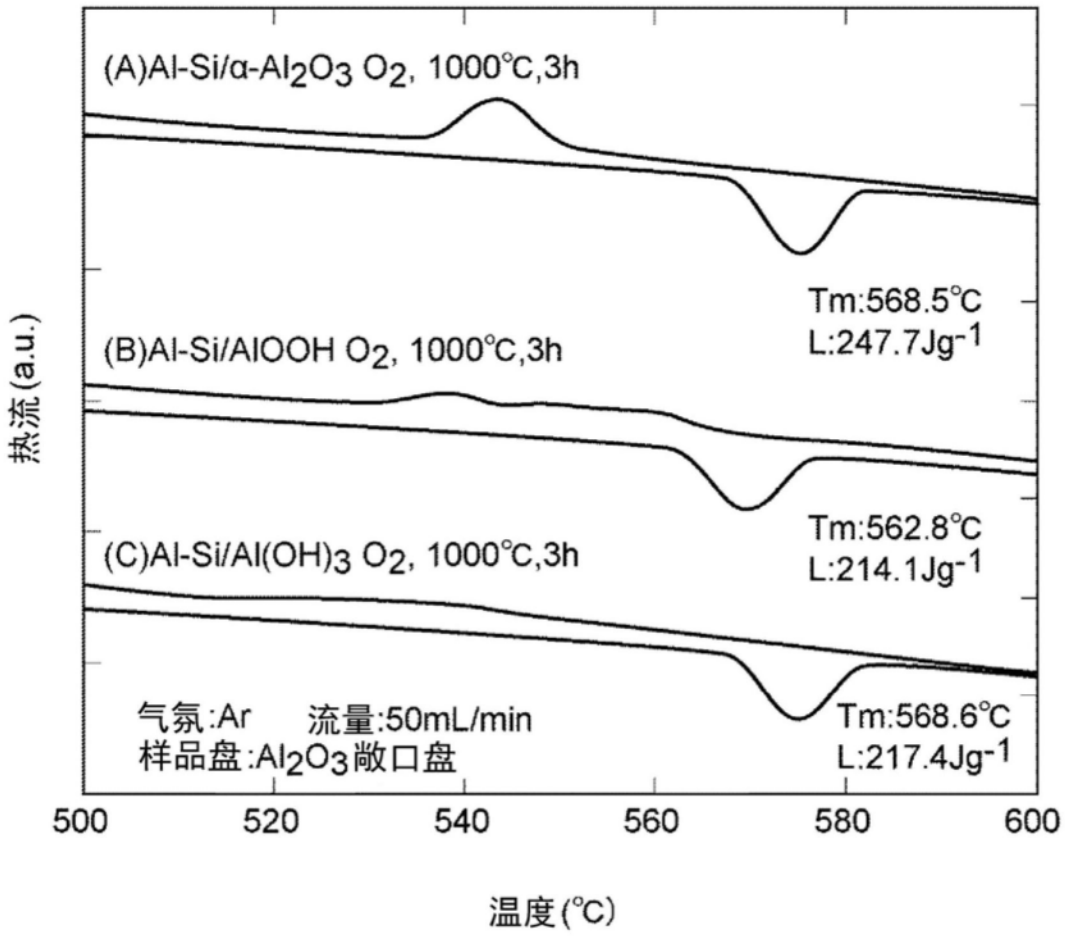

(A)Al-Si/α-Al2O3 O2, 1000℃,3h
Tm:568.5℃
L:247.7Jg-1
(B)Al-Si/AlOOH O2, 1000℃,3h
Tm:562.8℃
L:214.1Jg-1
(C)Al-Si/Al(OH)3 O2, 1000℃,3h
Tm:568.6℃
L:217.4Jg-1
气氛:Ar 流量:50mL/min
样品盘:Al2O3敞口盘
热流(a.u.)
500
520
540
560
580
600
温度(℃)

图25

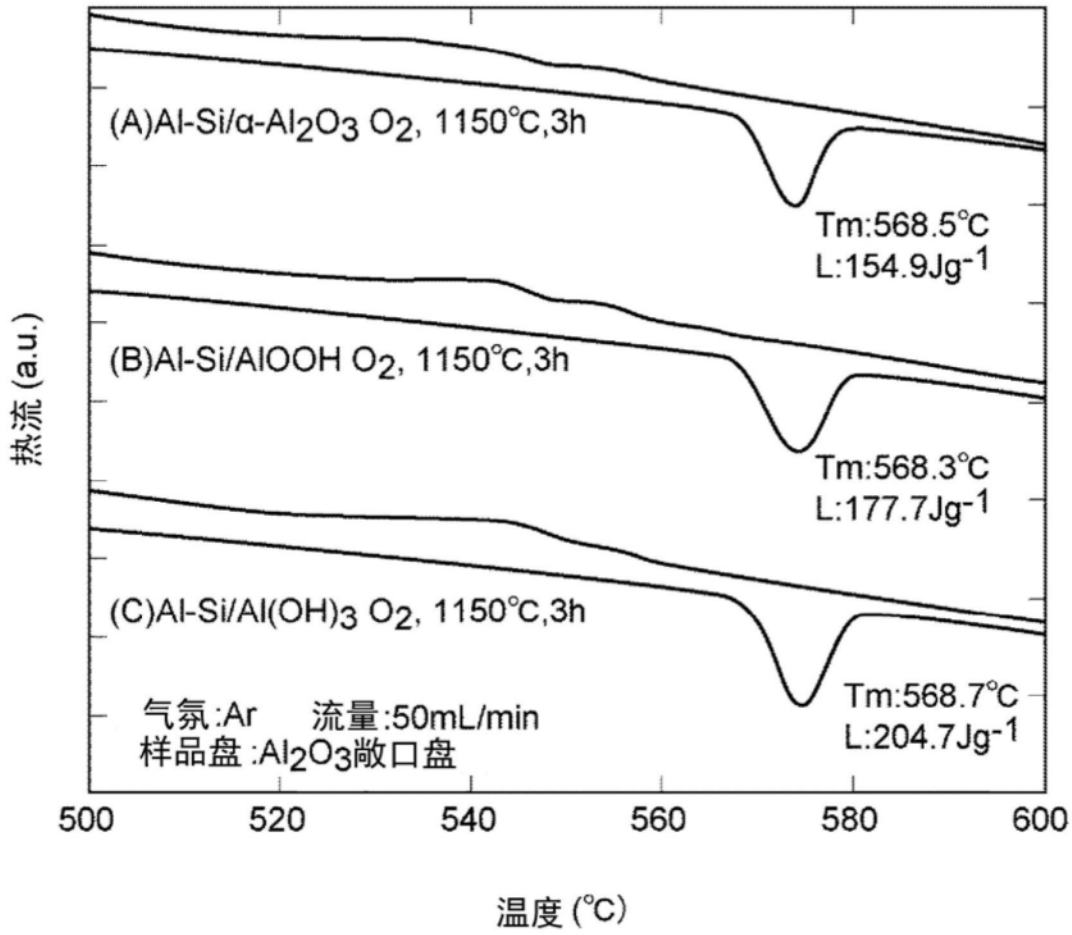

(A)Al-Si/α-Al2O3 O2, 1150℃,3h
Tm:568.5℃
L:154.9Jg-1
(B)Al-Si/AlOOH O2, 1150℃,3h
Tm:568.3℃
L:177.7Jg-1
(C)Al-Si/Al(OH)3 O2, 1150℃,3h
Tm:568.7℃
L:204.7Jg-1
气氛:Ar 流量:50mL/min
样品盘:Al2O3敞口盘
热流 (a.u.)
500
520
540
560
580
600
温度 (℃)

图26

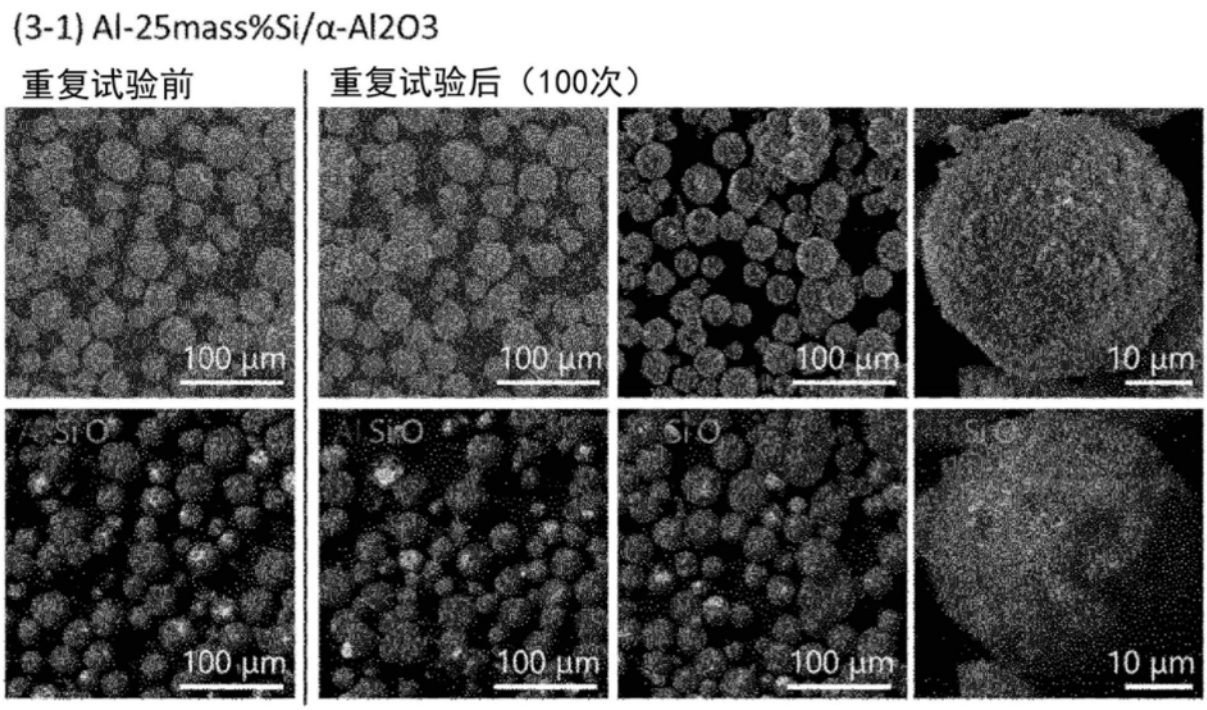

(3-1) Al-25mass%Si/α-Al2O3
重复试验前
重复试验后（100次）
100 μm
100 μm
100 μm
10 μm
Si O
Si O
Si O
Si O
100 μm
100 μm
100 μm
10 μm

图27

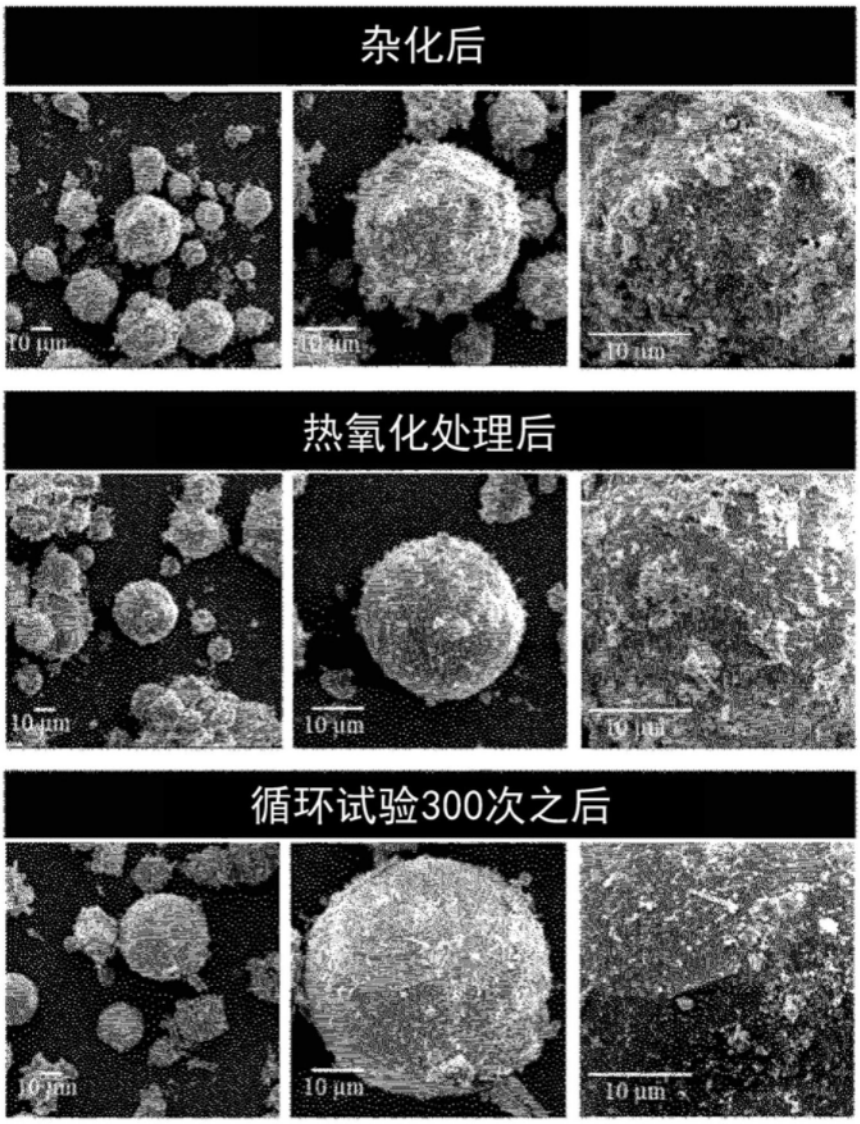

杂化后
10 μm
10 μm
10 μm
热氧化处理后
10 μm
10 μm
10 μm
循环试验300次之后
10 μm
10 μm
10 μm

图28

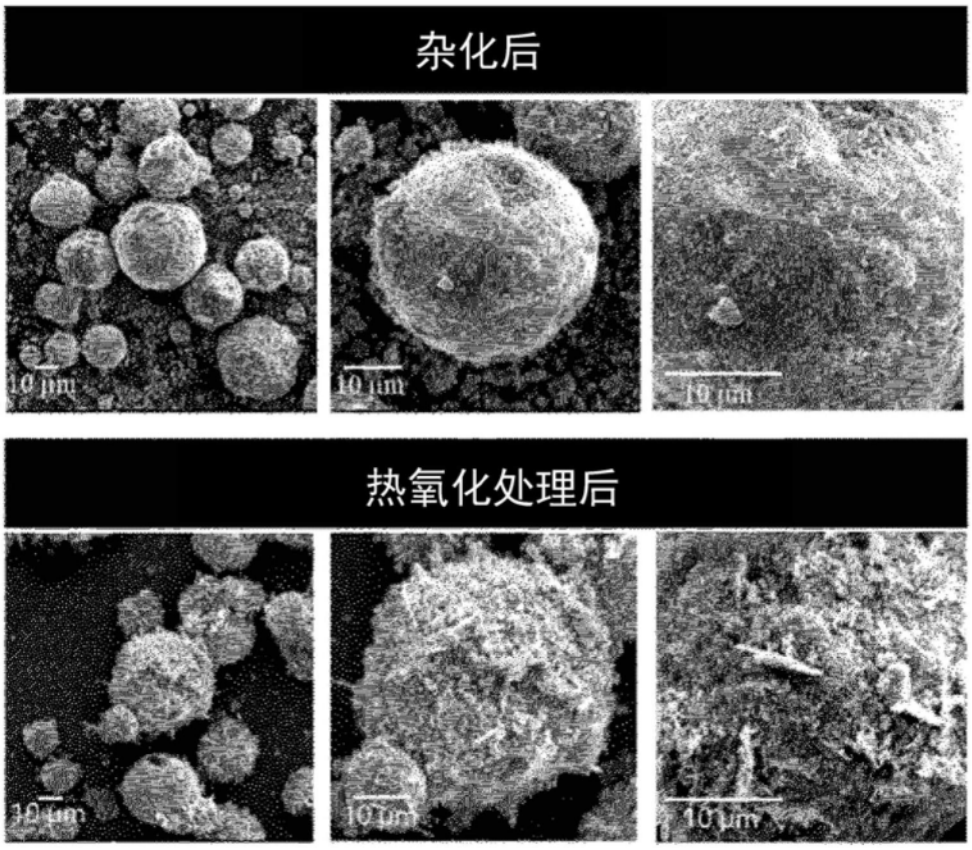


图29

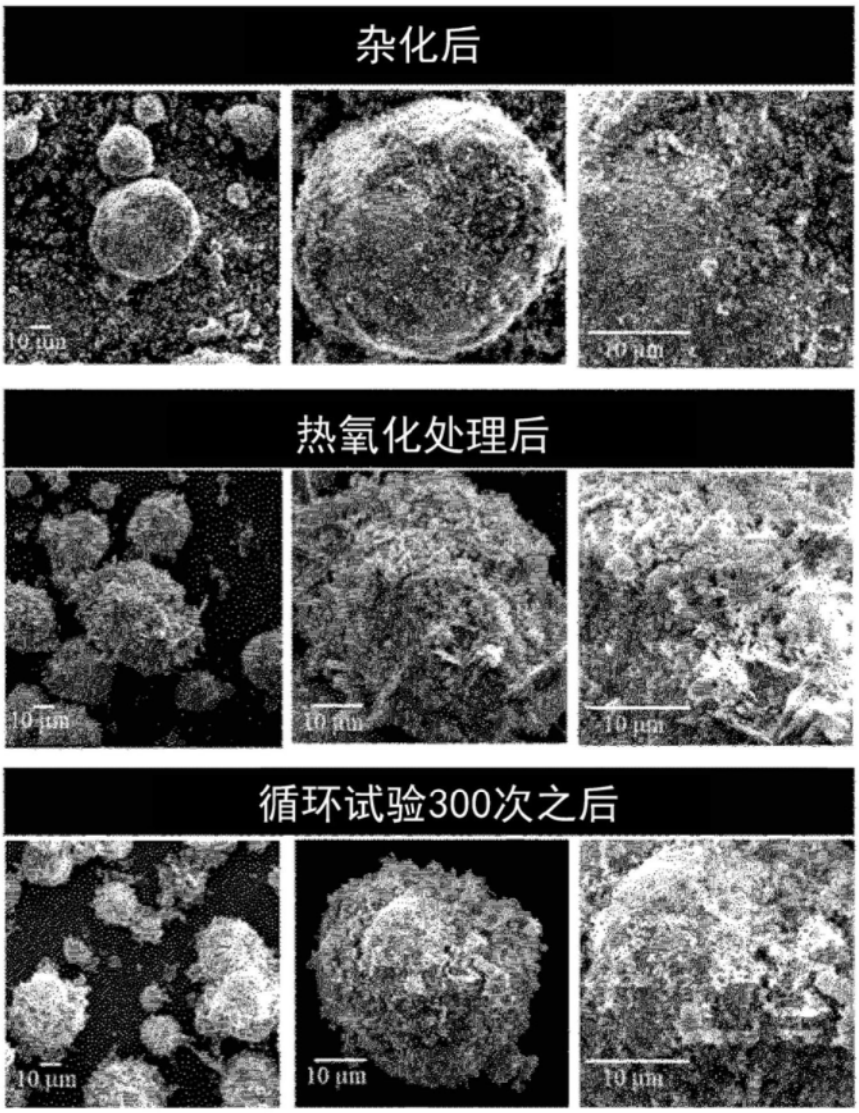

杂化后
10 μm
10 μm
热氧化处理后
10 μm
10 μm
10 μm
循环试验300次之后
10 μm
10 μm
10 μm

图30

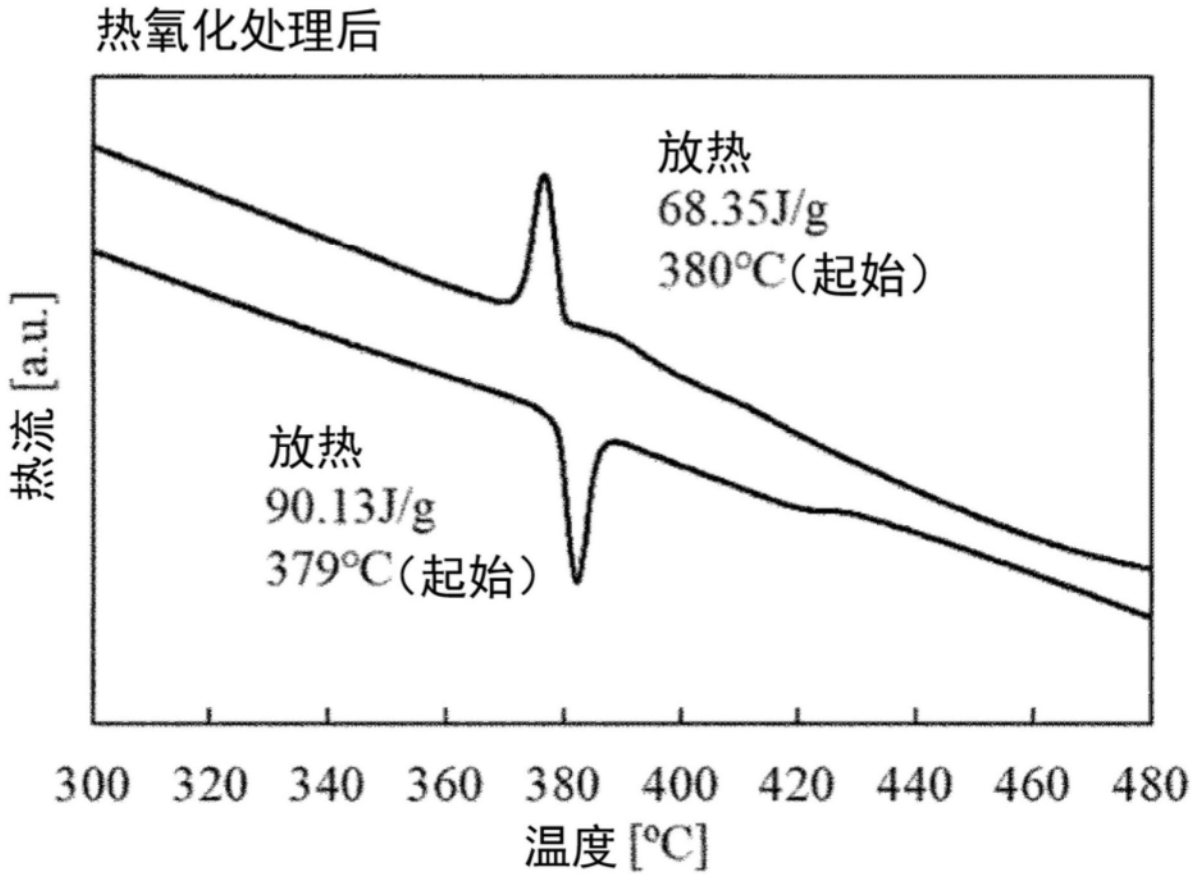

热氧化处理后
放热
68.35J/g
380℃(起始)
放热
90.13J/g
379℃(起始)
热流 [a.u.]
300 320 340 360 380 400 420 440 460 480
温度 [℃]

图31

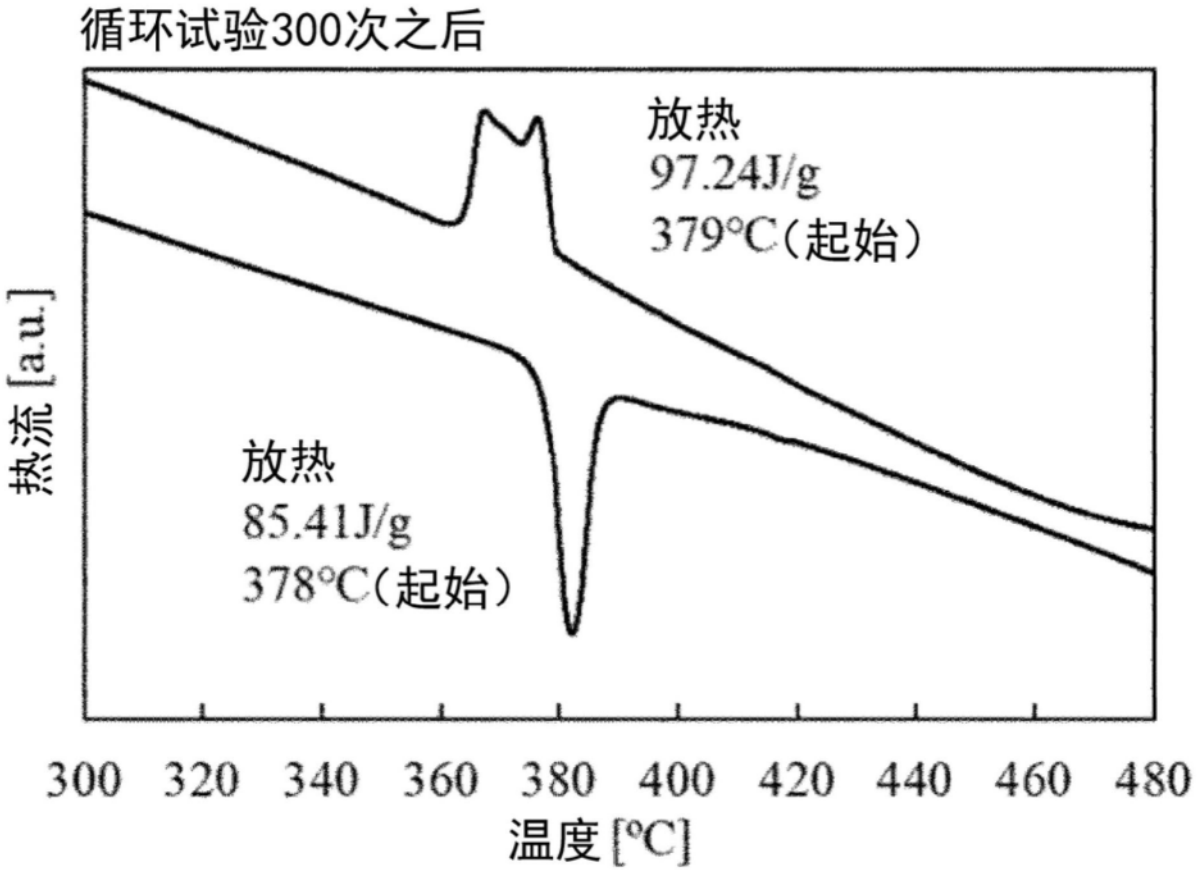

循环试验300次之后
放热
97.24J/g
379℃(起始)
放热
85.41J/g
378℃(起始)
热流 [a.u.]
300 320 340 360 380 400 420 440 460 480
温度 [℃]

图32

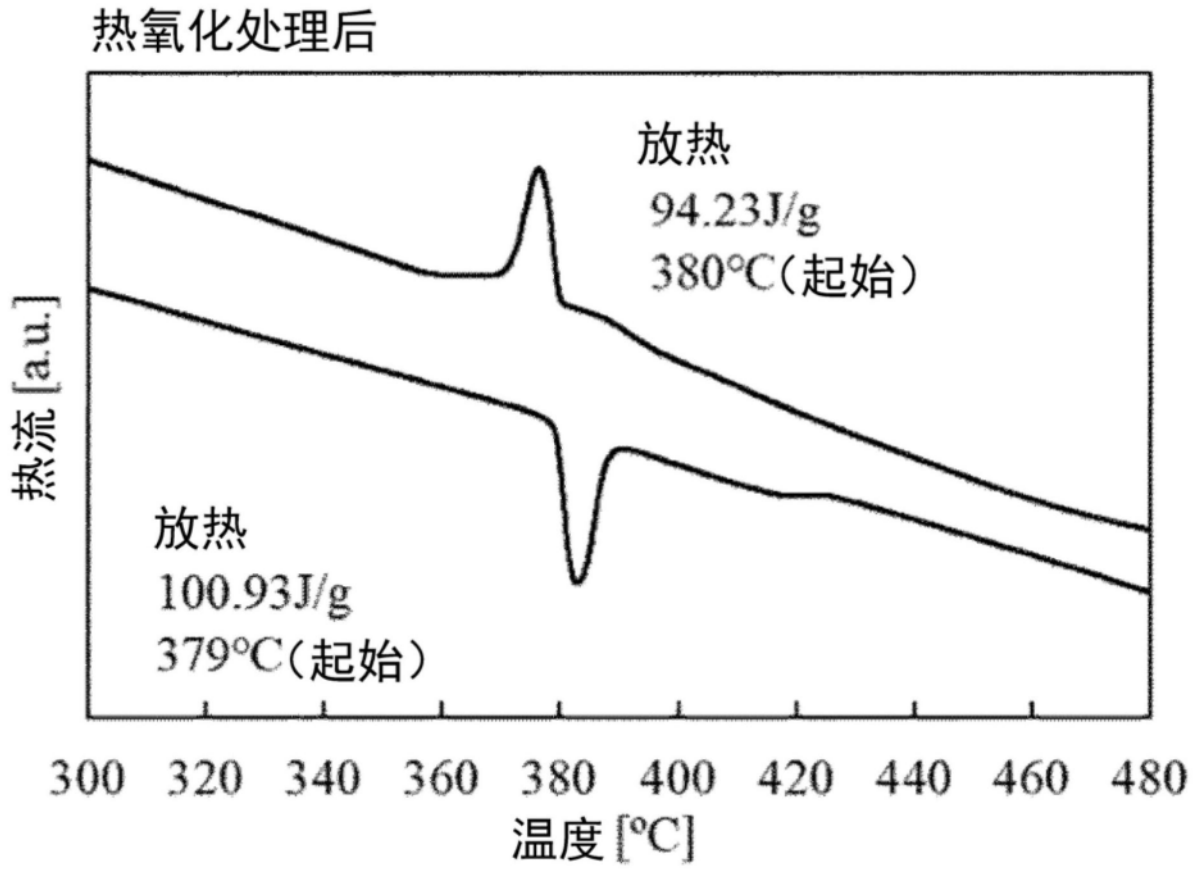

热氧化处理后
放热
94.23J/g
380℃(起始)
放热
100.93J/g
379℃(起始)
热流 [a.u.]
300 320 340 360 380 400 420 440 460 480
温度 [℃]

图33

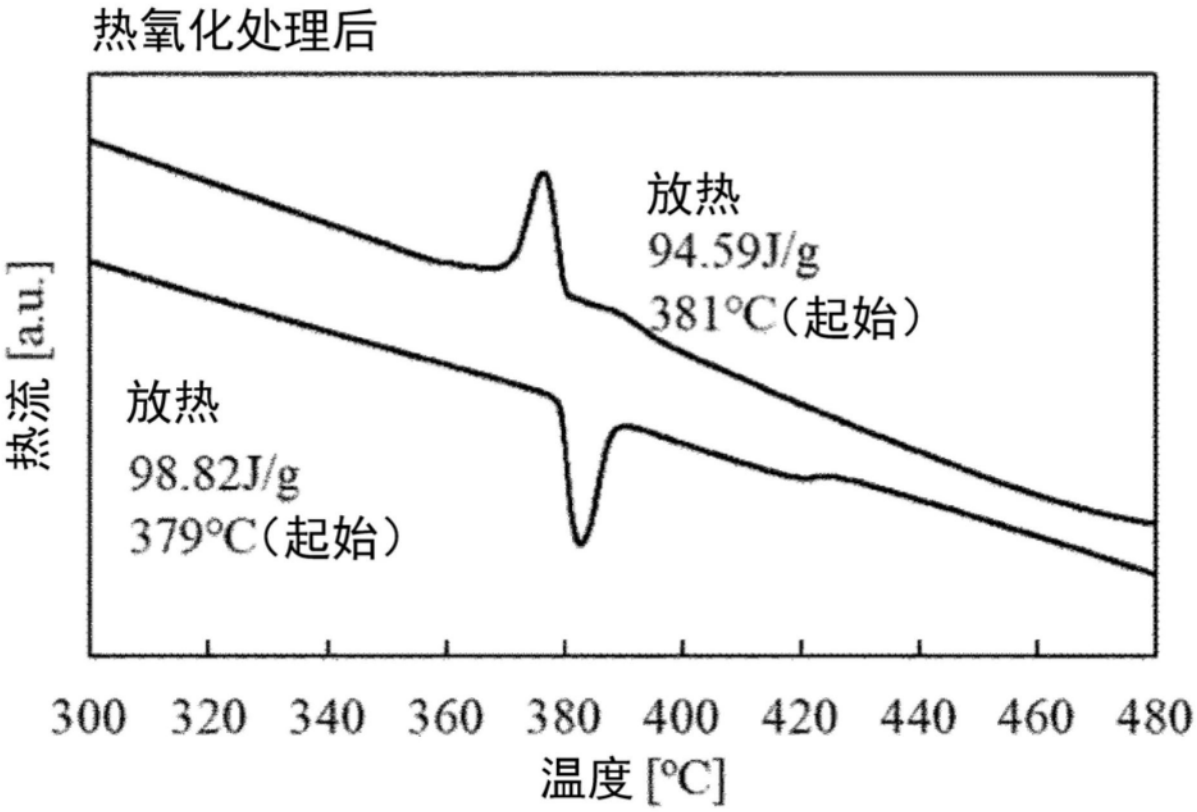

热氧化处理后
放热
94.59J/g
381℃(起始)
放热
98.82J/g
379℃(起始)
热流 [a.u.]
300 320 340 360 380 400 420 440 460 480
温度 [℃]

图34

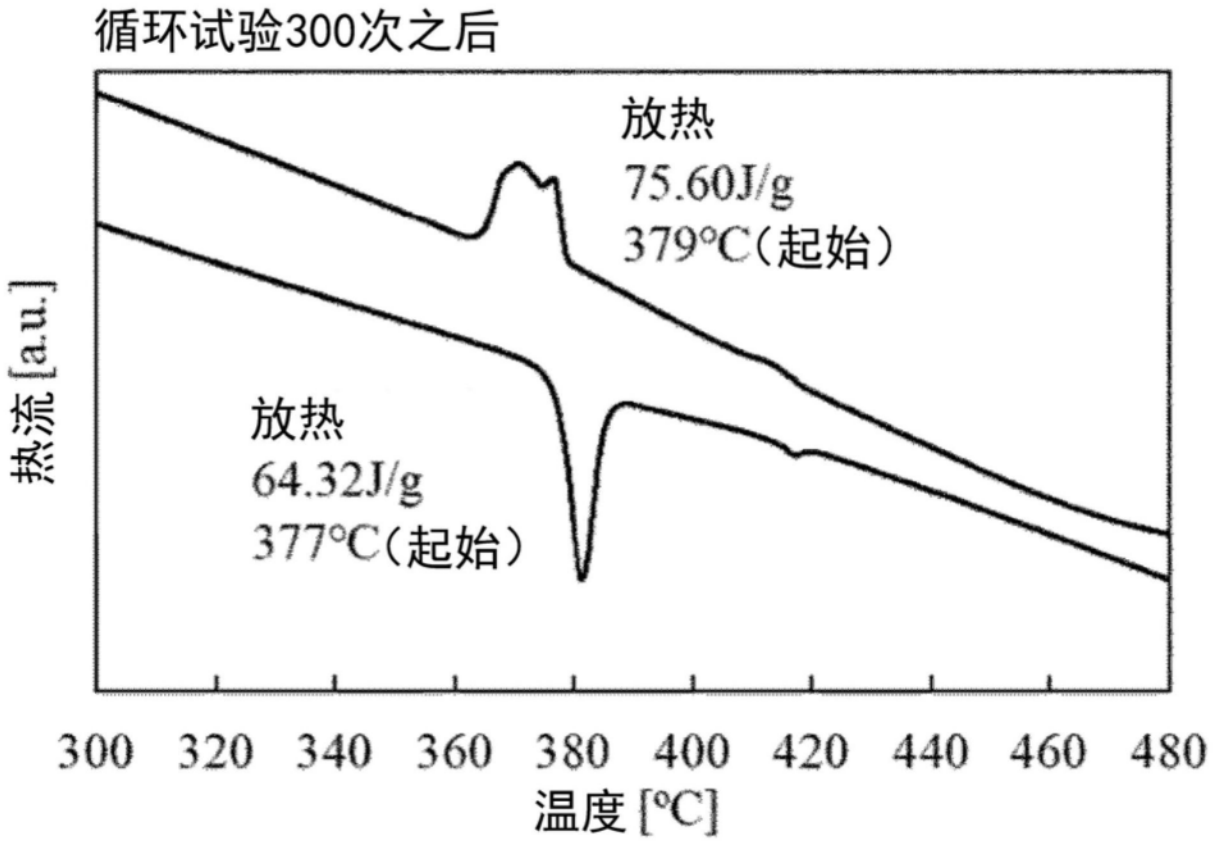

循环试验300次之后
放热
75.60J/g
379℃(起始)
放热
64.32J/g
377℃(起始)
热流 [a.u.]
300 320 340 360 380 400 420 440 460 480
温度 [℃]

图35

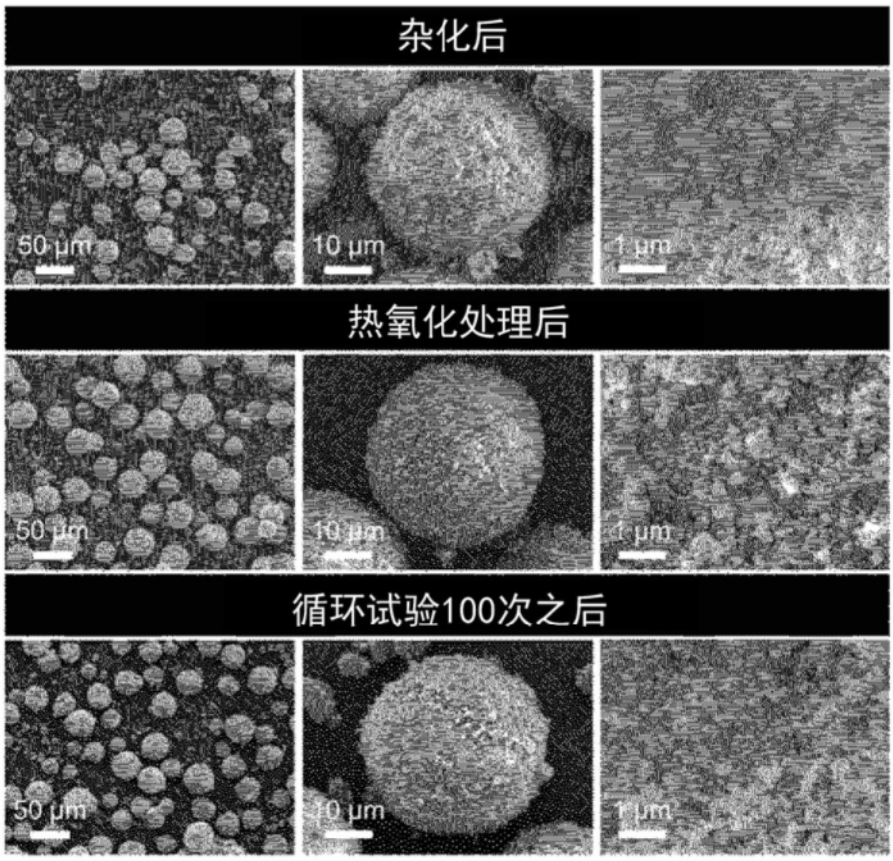

杂化后
50 μm
10 μm
1 μm
热氧化处理后
50 μm
10 μm
1 μm
循环试验100次之后
50 μm
10 μm
1 μm

图36

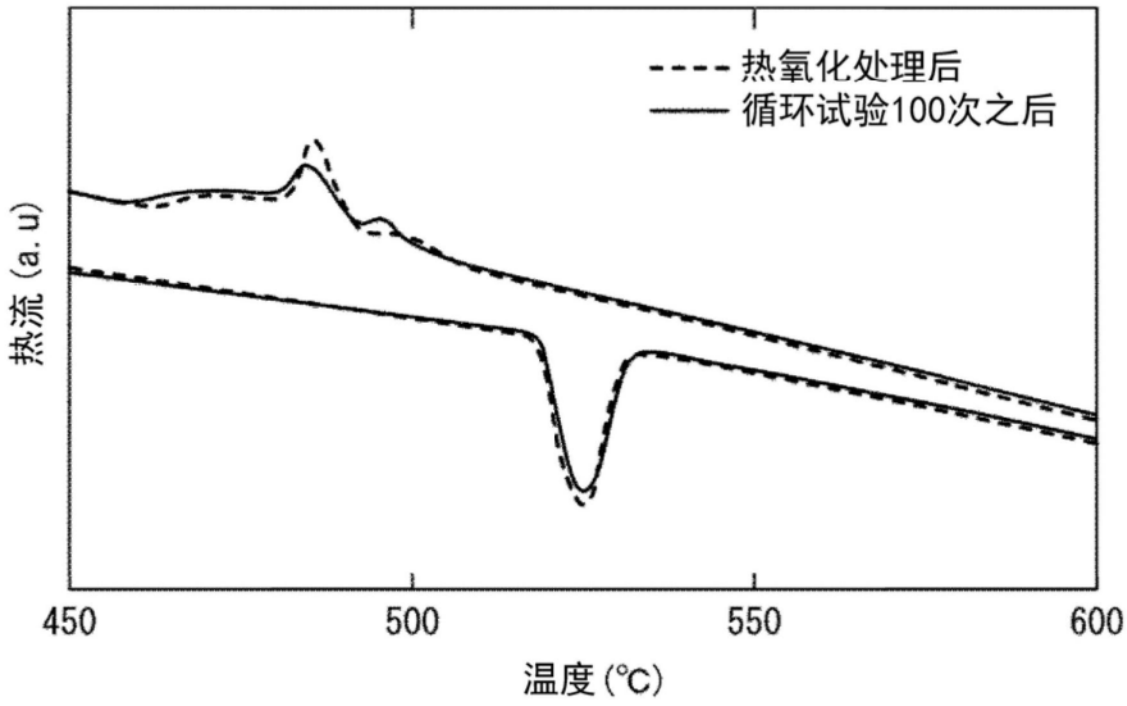

热氧化处理后
循环试验100次之后
热流 (a. u)
450
500
550
600
温度 (℃)

图37

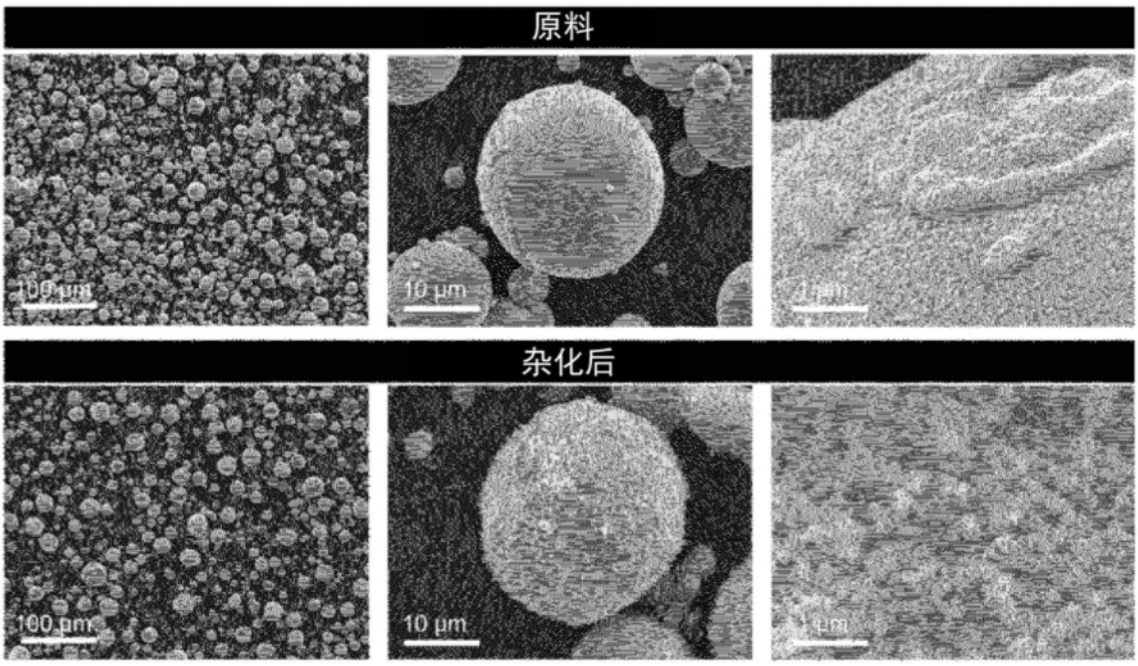

原料
100 μm
10 μm
1 μm
杂化后
100 μm
10 μm
1 μm

图38

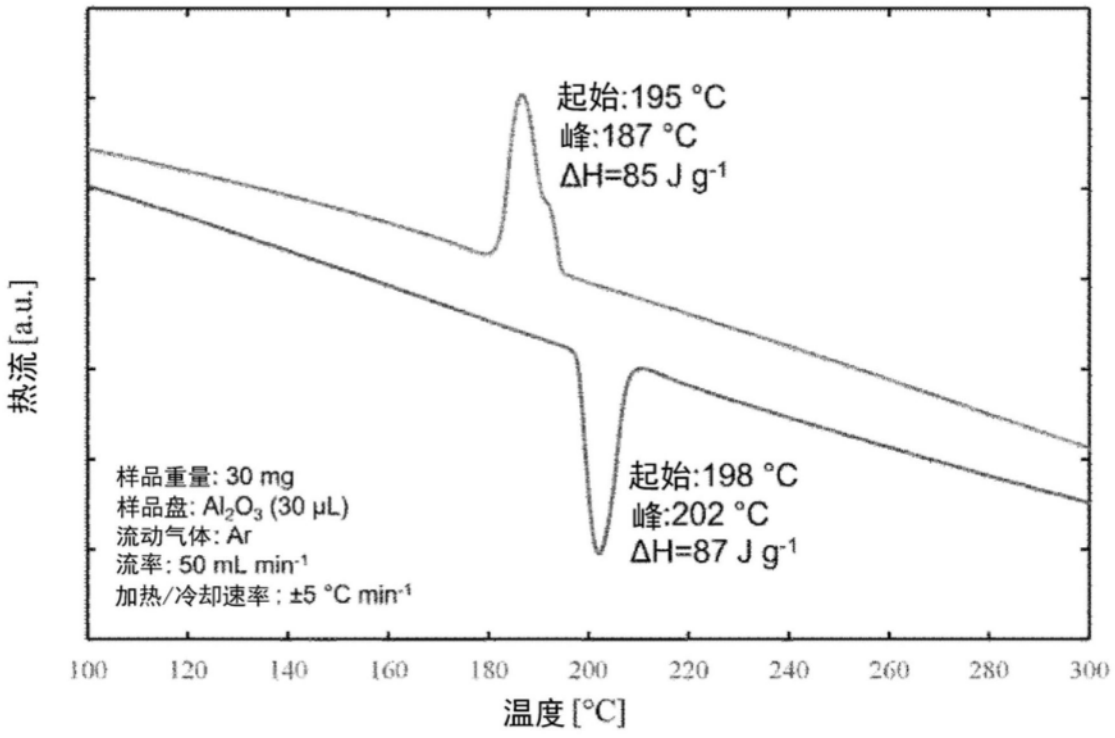

起始:195 °C
峰:187 °C
ΔH=85 J g-1
起始:198 °C
峰:202 °C
ΔH=87 J g-1
样品重量: 30 mg
样品盘: Al2O3 (30 μL)
流动气体: Ar
流率: 50 mL min-1
加热/冷却速率 : ±5 °C min-1
热流 [a.u.]
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
温度 [°C]

图39

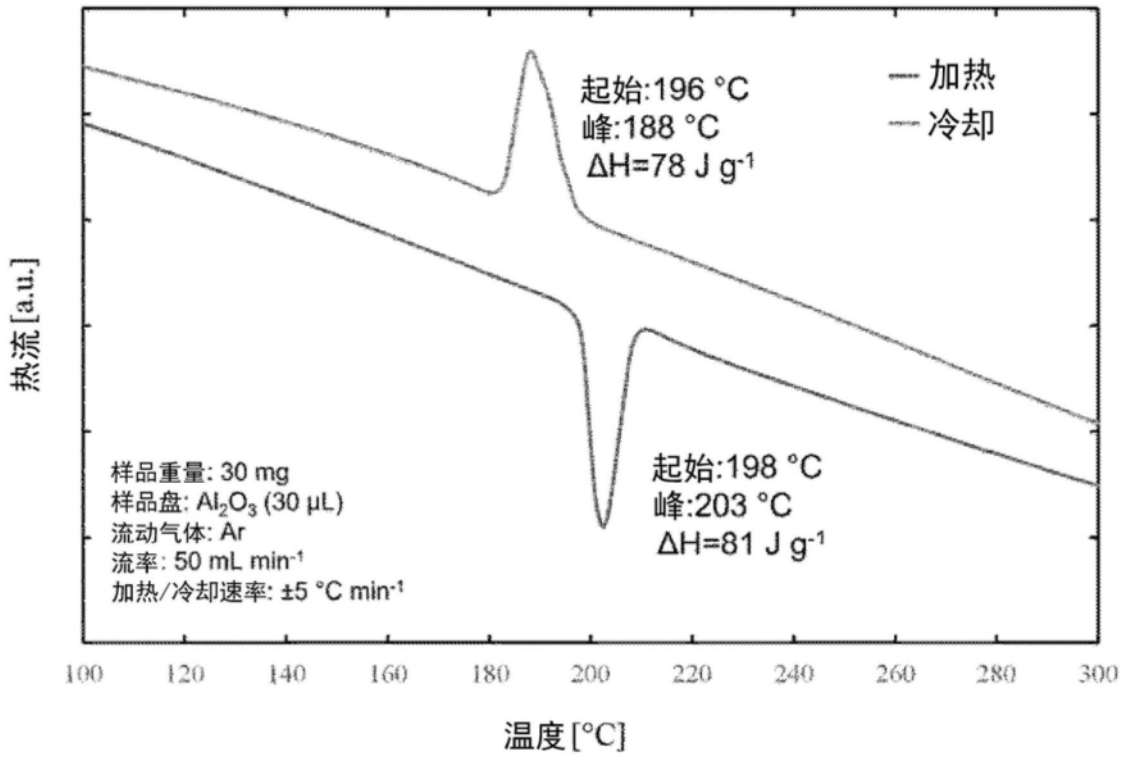

起始:196 °C
峰:188 °C
ΔH=78 J g-1
加热
冷却
起始:198 °C
峰:203 °C
ΔH=81 J g-1
样品重量: 30 mg
样品盘: Al2O3 (30 µL)
流动气体: Ar
流率: 50 mL min-1
加热/冷却速率: ±5 °C min-1
热流 [a.u.]
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
温度 [°C]

图40