



Study on a Chemical Heat Pump with Calcium Chloride in Nano-Hole Microcapsules

Zeng, Linbin

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2025-09-25

(Date of Publication)

2027-09-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第9323号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100498363>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏 名 _____ ZENG LINBIN _____

専 攻 _____ 応用化学 _____

論文題目（外国語の場合は，その和訳を併記すること。）

Study on a Chemical Heat Pump with Calcium Chloride in Nano-Hole Microcapsules

(ナノ孔マイクロカプセル化塩化カルシウムを用いたケミカルヒートポンプに関する研究)

指導教員 _____ 鈴木洋 _____

（注）2，000 字～4，000 字でまとめること。

To address the issues of deliquescence and agglomeration caused by the high hygroscopicity of salt hydrates such as calcium chloride (CaCl_2) when applied in chemical heat pumps (CHPs), this study proposes a nano-hole silica microencapsulation method. Based on this concept, three key control and design tasks across different scales were systematically integrated: at the micron scale, the texture parameters of the microcapsules were finely tuned to optimize their encapsulation performance and reaction rate; at the centimeter scale, CaCl_2 /microcapsule composite cells were constructed and their heat and mass transfer properties evaluated; and at the macroscale, a heat transistor and thermal booster system were integrated to analyze energy transfer characteristics and reactor optimization strategies. The objective is to establish a comprehensive material–component–system analysis framework to enhance the heat storage performance, power output, and overall efficiency of CHPs based on CaCl_2 hydration/dehydration cycles, thereby enabling efficient recovery and upgrading of low-grade waste heat.

Chapter 2 focuses on the properties of hollow hard-shell silica microcapsules with nano-holes on surface, aiming to achieve high-performance encapsulation of CaCl_2 . These microcapsules were prepared via a double emulsion method, and preparation conditions such as polymer content, solution concentration, and surfactant amount were varied based on the synthesis principles. It was found that these changes significantly affected the microcapsule diameter, shell thickness, and nano-holes size. An increase in diameter and a decrease in shell thickness significantly enhanced the void fraction of the microcapsules, thus improving the heat storage density. Structural characterization showed that the specific surface area of the nano-holes is key to enhancing water vapor permeability, greatly influencing the hydration kinetics of CaCl_2 . Meanwhile, the CaCl_2 -encapsulated composite microcapsules exhibited high durability and minimal heat loss over multiple reaction cycles. These findings lay the groundwork for the application of CaCl_2 in CHPs.

Chapter 3 fabricated centimeter-scale composite cells by bonding the CaCl_2 /microcapsule composites proposed in Chapter 2 using sodium silicate solution, which can be packed into the reaction bed of CHPs, thus extending the research from material to component level. The gap fraction, defined as the volume of gaps between microcapsules relative to the total volume of cell, can be precisely controlled by adjusting the binder concentration. Through systematic experiments, it was observed that an increased gap fraction led to enhanced vapor permeability, reduced pressure drop, and higher power density due to improved mass transport pathways. However, this improvement came at the cost of reduced thermal conductivity, which was found to deteriorate progressively during repeated hydration/dehydration cycles. These dual trends highlight a critical engineering trade-off: while large gaps facilitate water vapor flow, they also impair effective thermal conduction and mechanical stability. Reaction kinetics measurements under different pressure and temperature conditions showed that increasing the pressure inhibits the formation of the adsorbed layer on CaCl_2 surfaces, thereby promoting the hydration reaction, but also restricts the escape of released water molecules, thus hindering the dehydration reaction. These findings provide a reference for evaluating the thermal conductivity, power density, and robustness of composite cells when applied as components in CHPs.

Chapter 4 designs the thermal booster reactor, which is filled with the composite cells introduced in Chapter 3, thus expanding the study from the material level to the component level. Based on a fixed inlet

heat flow, this chapter investigates how changes in composite cell and flow path parameters affect the reactor outlet temperature. A two-dimensional heat transfer model was developed for the reaction bed and flow path inside the reactor, incorporating composite cell parameters such as power density and thermal conductivity, as well as flow path geometry including length, width, and height. The model predicted the axial temperature distribution under steady heat supply conditions and quantified the fraction of unreactive zones within the composite cells based on the equilibrium temperature of the CaCl_2 hydration/dehydration reaction. Results showed that increasing the flow path area improves heat transfer efficiency and raises the outlet temperature, whereas increasing conduction distance has minimal effect on outlet temperature but causes substantial heat accumulation, significantly increasing the unreactive zone fraction and reducing the actual thermal output. A nonlinear relationship was observed between gap fraction and outlet temperature: a low gap fraction restricts vapor penetration and lowers power density, while an excessively high gap fraction decreases thermal conductivity; therefore, neither factor alone can determine the outlet temperature. Under varying flow path geometries, the highest outlet temperatures appeared at intermediate gap fractions.

Chapter 5 proposes an integrated system composed of a two-stage absorption heat pump based on a lithium bromide–water working pair (termed the thermal transistor) and the thermal booster. This system uses low-temperature waste heat as the driving source while simultaneously outputting high-grade hot water and low-temperature chilled water. The research focuses on a detailed analysis of each position in the thermal transistor cycle, establishing energy balances for each component and an overall system efficiency framework. One of the key parameters studied is the distribution ratio, which controls the mass flow distribution between the high-pressure evaporator (for hot water production) and the low-pressure evaporator (for chilled water production). Calculations showed that the thermal transistor successfully achieved efficient output of 120°C high-temperature hot water and 7°C chilled water driven by 80°C low-grade waste heat. By adjusting the distribution ratio, the hot/cooling output power and overall system efficiency can be controlled. Increasing the distribution ratio significantly raises the required driving waste heat, thereby lowering the coefficient of performance (COP) of the system; however, due to the enhanced high-temperature hot output, the exergy efficiency of the system improves. Additionally, performance comparisons revealed that although integrating the thermal booster decreases the overall COP and exergy efficiency compared to the standalone thermal transistor, it upgrades the 120°C heat flow to a high-grade heat flow above 200°C, making it suitable for high-temperature applications such as industrial heating or advanced thermodynamic cycles. Although drain loss constrained the overall exergy efficiency, the system demonstrated clear potential for improving energy quality and extending the function of waste heat recovery toward high-grade thermal output.

This study demonstrates the interactions between material, component, and system scales: the improved reaction rate in microcapsules translated to the component scale, allowing composite cells to release stored energy more rapidly, thereby significantly enhancing the power density of the thermal booster. Changes in heat/mass transfer properties of the composite cells directly impacted the output temperature and system efficiency of the thermal booster. Coordinating interactions among multiscale parameters enables precise tuning of macro-scale CHP system performance by modifying micro-scale

material properties.

The research outcomes offer practical multiscale design references for applying salt hydrates in CHP systems. By integrating microencapsulation technology, composite material design, and system-level configuration, this study presents a solution for the utilization of calcium chloride in industrial heat recovery scenarios. The proposed material–component–system framework not only improves performance but also expands the functional versatility of waste heat recovery technologies, supporting the future development of sustainable energy systems, particularly in applications requiring the upgrade of low-grade waste heat to high-temperature thermal energy.

In conclusion, this study successfully establishes a multiscale co-optimization strategy for a CHP system with CaCl_2 in nano-hole microcapsules. It provides quantitative insights, mechanistic understanding, and design methodologies that can also be extended to other similar salt hydrate systems. The elucidated interactions across different physical scales—from microscopic microcapsules to macroscopic integrated systems—underscore the importance of a holistic, cross-scale mindset in CHP system design. These findings are expected to offer valuable references for academic research and industrial applications in related fields.

氏名	ZENG LINBIN		
論文 題目	Study on a Chemical Heat Pump with Calcium Chloride in Nano-Hole Microcapsules (ナノ孔マイクロカプセル化塩化カルシウムを用いたケミカルヒートポンプに関する研究)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	鈴木 洋
	副 査	教授	大村 直人
	副 査	教授	浅野 等
	副 査	名古屋大学大学院工学研究科機械システム専攻教授	日出間 るり
	副 査		
印			
要 旨			
我が国は 2050 年までにカーボンニュートラルを実現することを目指している。一方でエネルギーの 40%以上を消費している素材産業における熱源の多くは、現状化石燃料ベースとなっており、カーボンニュートラル実現の障害となっている。素材産業では、冷却用冷熱と、加熱用温熱が必要であり、それぞれ別途得ているが、一方でその廃熱は有効利用されておらず、周囲に廃熱として排出している。これらの廃熱を利用して、素材生産に再利用することができれば、大量の CO₂ 排出削減が可能となると考えられる。 さらに鈴木ら(2023)は素材産業の高効率な熱利用を実現するために、吸収熱、反応熱、吸着熱を利用する熱再生システムである、サーマルサーキットの概念を提案した。サーマルサーキットは 80℃の熱から吸収熱を利用して 7℃の冷熱と、120℃の高温熱を生成するサーマルトランジスタ（吸収ヒートポンプ）、化学反応熱を利用して 120℃の熱を 250℃まで昇温するサーマルブースター（ケミカルヒートポンプ）および吸着熱を利用して冷却・加熱プロセスを経た廃熱を再度 80℃まで昇温するサーマルアンプ（吸着ヒートポンプ）よりなる。このシステムは外部からの入熱なしで、化学品生産に必要な熱を、プロセス後の廃熱を再生して、再利用するシステムである。これらの熱機器のうち、本研究では主としてケミカルヒートポンプ（サーマルブースター）の最適化に注目して研究を行っている。 ケミカルヒートポンプは多くの研究者によって研究されているが、反応速度が小さく、また金属腐食や化学蓄熱材の潮解が問題となり、広くは普及されていない。Fujioka ら(2013)によって化学蓄熱材を膨張化グラファイトに担持することによって、潮解の問題は解決されたが、反応速度の向上は難しく、また金属腐食性の問題も残された。Kanzaki ら(2019)は、ナノ孔を有するマイクロカプセル内に化学蓄熱材である塩化カルシウムを内包することによって、金属腐食性の問題を試みて成功した。さらに実験を行った結果、膨張化グラファイトに塩化カルシウム担持した場合と比較して、10 倍以上の反応速度の向上が確認された。これにより、反応速度が小さいというケミカルヒートポンプの欠点が補われた。一方でその最適な条件については十分検討されておらず、課題が残された。 提出された本論文は 6 章からなる。第 1 章では序論として、従来の研究をまとめ、ここで取り上げるケミカルヒートポンプの必要性、ケミカルヒートポンプの研究動向、ここで素材として取り上げるナノ孔マイクロカプセル化化学蓄熱材の有用性といった研究背景を明確に述べている。また本研究の目的および新規性について言及しており、本研究の重要性について明確に述べている。また第 2 章以下で検討するケミカルヒートポンプに関連する研究の新規性を明確に述べている。 第 2 章においては、ナノ孔マイクロカプセル化蓄熱材におけるナノ孔マイクロカプセルのカプセル径、ナノ孔径、カプセル外殻厚さが、製造するレシピによってどのように変化するかを検討している。さらにナノ孔マイクロカプセル化蓄熱材の反応熱・反応速度を、熱分析装置を改良して、実際に利用する低压での実験を可能として解析している。その結果として、単位質量あたりの出力は、ナノ孔の開口率とカプセル径の比であるナノ孔比表面積にしたがって増加する、新たな知見を見出した。また繰り返し利用に関しても実験しており、高い再利用性があることが確認された。			

氏名

ZENG LINBIN

第3章においては、化学蓄熱材を内包させたナノ孔マイクロカプセルを、ケイ酸ナトリウムを用いて結着させ、反応セルを作成して、実用化に関する実験を行っている。ここでは塩化カルシウムと水分子との水和反応を利用したケミカルヒートポンプを想定しているが、結着させるケイ酸ナトリウムの濃度変化させることで、カプセル間の隙間を変更することができる。実験の結果、圧力損失については従来の経験式より、低い値を、熱伝導度については、従来の経験式よりも高い値を示すことが判った。また結果として、セル内の空隙率が大きいほど、出力密度が高いことが明らかとなった。一方で本実験条件より高い空隙率を得ることは、セル形状を維持することが困難であることが明らかとなり、セル作成における課題を提示した。

第4章においては、ナノ孔マイクロカプセル化蓄熱材セルを設置したケミカルヒートポンプの解析を行っている。この解析からまず反応平衡温度以上の領域が生ずることがわかった。この不反応を最小限にとどめるため、セル断面形状の最適化について論じている。伝熱長さを固定して第4章で検討した空隙率を変化させた場合の物性を用いて行っている。その結果、伝熱面との接触長さが小さい場合、目標値である250℃の出力が得られないこと、セル高さが大きい場合には、不反応領域が拡大すること、伝熱流路幅を狭くすると、成績係数が向上することを明らかにした。一方ですべての値に対する最適解がないことが結論されている。この知見は実機への応用を考える上で重要な試験である。

第5章においては、サーマルトランジスタ、サーマルブースターおよびその組み合わせに関するシステム解析を行っている。まず100℃冷凍tクラスのシステムを想定して、システム構成を提示している。サーマルトランジスタへ80℃の廃熱を与えて、7℃の冷熱、120℃の温熱を出力する際に、サーマルトランジスタの高圧蒸発器と、低圧蒸発器への水の分配比を変更して、システム解析を行っている。その結果、蒸発器への分配比を変更することで、サーマルトランジスタの冷熱と温熱の比を変更できること、高圧蒸発器への水の分配比を上昇させることで、エクセルギー効率が大きくなることを明らかにした。

第6章はまとめであり、本論文を総括している。本論文では、ナノ孔マイクロカプセル化蓄熱材を用いたケミカルヒートポンプの最適化を、ナノ孔マイクロカプセルの最適化、ナノ孔マイクロカプセル化化学蓄熱材セルの最適化、システムの最適化を行い、重要な知見を得ている。また、不反応領域が生ずることを初めて明らかにし、不反応領域縮小のための方策の1つとして、セル形状の影響について検討している。これらの知見は、化学蓄熱材を用いたケミカルヒートポンプ、サーマルブースターの構築において、極めて重要である、工学的意義が高いと評価できる。

以上のように本研究の成果は、今後の化学工学・熱工学の研究基盤となるものであり、工学上有用な知見である。また学術的にも新規性、将来性が高く評価される。提出された論文は工学研究科学学位論文評価基準を満たしており、学位申請者のZENG LINBIN 君は、博士（工学）の学位を得る資格があると認める。