

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5554103号  
(P5554103)

(45) 発行日 平成26年7月23日(2014.7.23)

(24) 登録日 平成26年6月6日(2014.6.6)

(51) Int.Cl.	F 1
<b>F 2 8 D 20/00 (2006.01)</b>	F 2 8 D 20/00 G
<b>C 0 9 K 5/16 (2006.01)</b>	F 2 8 D 20/00 Z
	C 0 9 K 5/00 J

請求項の数 8 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2010-66888 (P2010-66888)	(73) 特許権者	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県長久手市横道4 1 番地の1
(22) 出願日	平成22年3月23日(2010.3.23)	(73) 特許権者	000004260 株式会社デンソー 愛知県刈谷市昭和町1 丁目1 番地
(65) 公開番号	特開2011-196661 (P2011-196661A)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(43) 公開日	平成23年10月6日(2011.10.6)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
審査請求日	平成24年7月27日(2012.7.27)	(72) 発明者	志満津 孝 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄熱器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも粉体化学蓄熱材と金属とを備えた化学蓄熱材複合構造体と、  
前記化学蓄熱材複合構造体を収容可能に構成された容器と、  
前記化学蓄熱材複合構造体の表面に形成され、前記容器の内面に対し摺動可能に接触する金属層と、  
を備えた蓄熱器。

【請求項 2】

前記化学蓄熱材複合構造体は、粉体化学蓄熱材と銅粉とが所定の割合で混合されると共に焼結されて成り、  
前記容器は、金属製とされ、  
前記金属層は、銅層とされた請求項 1 記載の蓄熱器。

【請求項 3】

前記銅層は、前記化学蓄熱材複合構造体の表面に露出した前記銅粉に密着されるように形成されている請求項 2 記載の蓄熱器。

【請求項 4】

前記銅層は、無加重成膜により前記化学蓄熱材複合構造体の表面に形成されている請求項 2 又は請求項 3 記載の蓄熱器。

【請求項 5】

前記銅層は、銅箔を前記化学蓄熱材複合構造体の表面に一体焼結によって接合すること

で形成されている請求項請求項 2 又は請求項 3 記載の蓄熱器。

【請求項 6】

前記銅層は、前記化学蓄熱材複合構造体と共に 800 ~ 900 の温度範囲で焼成されることで、該化学蓄熱材複合構造体の表面に露出した前記銅粉に焼結されている請求項 5 項記載の蓄熱器。

【請求項 7】

前記粉体化学蓄熱材として、脱水反応に伴い酸化され、水和反応に伴い水酸化される無機化合物であるアルカリ土類金属水酸化物が用いられている請求項 2 ~ 請求項 6 の何れか 1 項記載の蓄熱器。

【請求項 8】

蒸気を離脱させることにより吸熱し、蒸気を吸着させることにより発熱する化学蓄熱材と銅粉とを含む多孔質体から成る化学蓄熱材複合構造体が内部に収容された容器と、前記容器と熱的に接触して設けられ、熱交換媒体が通過する流体流路と、を有する蓄熱器であって、前記化学蓄熱材複合構造体の外表面に金属層が形成されており、前記金属層と前記容器の内面とが摺動可能に接触するように前記化学蓄熱材複合構造体を配することを特徴とする蓄熱器。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学蓄熱材を成形した化学蓄熱材成形体を含んで構成された蓄熱器、及び蓄熱器に関する。

20

【背景技術】

【0002】

粒径 0.3 mm ~ 4 mm の範囲の結晶性の石灰石を 850 ~ 1100 の範囲で所定時間加熱した後に、該石灰石を 500 ~ 600 の範囲で所定時間加熱することで、表面から内部に向かう多数の気孔が形成された生石灰を得る技術が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。また、内部空間の 10 ~ 60 容量 % の割合で粉体化学蓄熱材を収容したカプセルを、反応器又は反応塔に充填する技術が知られている（例えば、特許文献 2、特許文献 3 参照）。さらに、溢放管を具備した複数の蒸発皿を有する蒸発器と、冷媒液管

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開平 1 - 225686 号公報

【特許文献 2】特公平 6 - 80395 号公報

【特許文献 3】特公平 6 - 80394 号公報

【特許文献 4】特開平 7 - 332788 号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献 1 に記載のように、それ自体に気孔が形成された生石灰を粉体のまま化学蓄熱材として用いた場合、作動中、水和反応と脱水反応とが繰り返される。このため、この化学蓄熱材の粉体は、体積膨張、収縮の繰り返しによって他の粉体と擦れ合い、微粉化してしまい、蓄熱システムとしての反応性が低下する問題があった。また、特許文献 2、3 の構成では、カプセルの採用による熱伝導抵抗の増加や接触経路の複雑化によって、化学蓄熱材の発熱反応による熱を効率良く取り出すことができず、さらに蓄熱反応における熱を効率良く供給することができない問題があった。一方、特許文献 4 の構成は、複数の蒸発皿を用いることで蒸発器での冷媒の蒸発面積を確保することができるもの

50

の、熱交換媒体との熱交換面積が少なく、伝熱不足（律速）を起こす原因となる。

【0005】

本発明は、上記事実を考慮して、化学蓄熱材複合構造体又は化学蓄熱材成形体としての耐久性を向上させることができると共に、化学蓄熱材複合構造体又は化学蓄熱材成形体に対する伝熱経路を確保することができる蓄熱器を得ることが目的である。

【課題を解決するための手段】

【0006】

請求項1記載の発明に係る蓄熱器は、少なくとも粉体化学蓄熱材と金属とを備えた化学蓄熱材複合構造体と、前記化学蓄熱材複合構造体を収容可能に構成された容器と、前記化学蓄熱材複合構造体の表面に形成され、前記容器の内面に対し摺動可能に接触する金属層と、を備えている。

10

【0007】

請求項1記載の蓄熱器では、粉体化学蓄熱材と金属とを含む化学蓄熱材複合構造体が、金属層を介して容器の内面に接触しつつ該容器内に収容されて構成されている。化学蓄熱材複合構造体は、多孔構造体を成しており、その内部（多孔）を反応物又は反応生成物が流通することで蓄熱、放熱反応を生じ、この熱は容器との間で金属層を介して授受される。本蓄熱器では、化学蓄熱材複合構造体内に金属が混合されているので、該化学蓄熱材複合構造体の内部から金属層への伝熱（熱伝導）性が良好である。また、化学蓄熱材複合構造体は、金属層を介して容器と接触するので、これらの間の伝熱性も良好である。

【0008】

そして、本蓄熱器では、化学蓄熱材複合構造体が金属層を介して容器の内面に接触しているため、該金属層と容器内面との滑り（摺動）が許容される。このため、本蓄熱器では、蓄熱、放熱反応に伴う化学蓄熱材複合構造体の容器に対する相対的な体積膨張、収縮が、金属層と容器内面との滑りによって吸収される。換言すれば、容器に対する化学蓄熱材複合構造体の拘束荷重が緩和される。

20

【0009】

このように、請求項1記載の蓄熱器では、化学蓄熱材複合構造体としての耐久性を向上させることができると共に、化学蓄熱材複合構造体に対する伝熱経路を確保することができる。

【0010】

請求項2記載の発明に係る蓄熱器は、請求項1記載の蓄熱器において、前記化学蓄熱材複合構造体は、粉体化学蓄熱材と銅粉とが所定の割合で混合されると共に焼結されて成り、前記容器は、金属製とされ、前記金属層は、銅層とされた。

30

【0011】

請求項2記載の蓄熱器は、粉体化学蓄熱材と銅粉とが所定の割合で混合されている化学蓄熱材複合構造体が、銅層を介して容器の内面に接触しつつ該容器内に収容されて構成されている。粉体を成形して成る化学蓄熱材複合構造体は、多孔構造体を成しており、その内部（多孔）を反応物又は反応生成物が流通することで蓄熱、放熱反応を生じ、この熱は容器との間で銅層を介して授受される。本蓄熱器では、化学蓄熱材複合構造体内に銅粉が混合されているので、該化学蓄熱材複合構造体の内部から銅層への伝熱（熱伝導）性が良好である。また、化学蓄熱材複合構造体は、銅層を介して金属製の容器と金属接触するので、これらの間の伝熱性も良好である。

40

そして、本蓄熱器では、化学蓄熱材複合構造体が銅層を介して容器の内面に接触しているため、該銅層と容器内面との滑り（摺動）が許容される。このため、本蓄熱器では、蓄熱、放熱反応に伴う化学蓄熱材複合構造体の容器に対する相対的な体積膨張、収縮が、銅層と容器内面との滑りによって吸収される。換言すれば、容器に対する化学蓄熱材複合構造体の拘束荷重が緩和される。

このように、請求項2記載の蓄熱器では、化学蓄熱材複合構造体としての耐久性を向上させることができると共に、化学蓄熱材複合構造体に対する伝熱経路を確保することができる。

50

## 【 0 0 1 2 】

請求項 3 記載の発明に係る蓄熱器は、請求項 2 記載の蓄熱器において、前記銅層は、前記化学蓄熱材複合構造体の表面に露出した前記銅粉に密着されるように形成されている。

## 【 0 0 1 3 】

請求項 3 記載の蓄熱器では、化学蓄熱材複合構造体内の銅粉と該化学蓄熱材複合構造体表面の銅層とが密着されているため、化学蓄熱材複合構造体の内部から銅層、容器を介した外部への伝熱性が一層良好となる。

## 【 0 0 1 4 】

請求項 4 記載の発明に係る蓄熱器は、請求項 2 又は請求項 3 記載の蓄熱器において、前記銅層は、無加重成膜により前記化学蓄熱材複合構造体の表面に形成されている。

10

## 【 0 0 1 5 】

請求項 4 記載の蓄熱器では、例えば蒸着等の無加重成膜によって化学蓄熱材複合構造体の表面に銅層が形成（コーティング）されている。これにより、本蓄熱器では、多孔構造の化学蓄熱材複合構造体の表面に平坦な銅層を形成することができる。また、化学蓄熱材複合構造体の銅粉と銅層とを良好に密着させることができる。

## 【 0 0 1 6 】

請求項 5 記載の発明に係る蓄熱器は、請求項 2 又は請求項 3 記載の蓄熱器において、前記銅層は、銅箔を前記化学蓄熱材複合構造体の表面に一体焼結によって接合することで形成されている。

## 【 0 0 1 7 】

20

請求項 5 記載の蓄熱器では、化学蓄熱材複合構造体の表面に銅箔を保持し、これらを一体に焼結することで、化学蓄熱材複合構造体の表面に銅層が形成されている。これにより、本蓄熱器では、化学蓄熱材複合構造体における容器との界面である銅層の平面度、平滑度を確保することができ、容器内面に対する密着度すなわち伝熱性を向上することができる。

## 【 0 0 1 8 】

請求項 6 記載の発明に係る蓄熱器は、請求項 5 記載の蓄熱器において、前記銅層は、前記化学蓄熱材複合構造体と共に 800 ~ 900 の温度範囲で焼成されることで、該化学蓄熱材複合構造体の表面に露出した前記銅粉に焼結されている。

## 【 0 0 1 9 】

30

請求項 6 記載の蓄熱器では、銅の焼結温度の下限以上の温度範囲である 800 ~ 900 の温度範囲で焼成することで、銅層が化学蓄熱材複合構造体の表面に露出された銅粉に焼結されている。このため、化学蓄熱材複合構造体内の銅粉と該化学蓄熱材複合構造体表面の銅箔とが良好に密着され、化学蓄熱材複合構造体の内部から銅層を介した外部（容器）への伝熱性が一層良好となる。

## 【 0 0 2 0 】

請求項 7 記載の発明に係る蓄熱器は、請求項 2 ~ 請求項 6 の何れか 1 項記載の蓄熱器において、前記粉体化学蓄熱材として、脱水反応に伴い酸化され、水和反応に伴い水酸化される無機化合物であるアルカリ土類金属水酸化物が用いられている。

## 【 0 0 2 1 】

40

請求項 7 記載の蓄熱器では、アルカリ土類金属水酸化物である粉体化学蓄熱材を含む化学蓄熱材複合構造体は、水和反応、脱水（逆水和）反応に伴い体積膨張、収縮を繰り返すが、上記の通り銅層において容器に対し滑ることで、該体積膨張、収縮が吸収される。また、粉体化学蓄熱材として無機化合物を用いるので、蓄熱、放熱反応（水和、脱水）に対する材料安定性が高い。このため、長期に亘り安定した蓄熱効果を得ることができる。

## 【 0 0 2 2 】

しかも、粉体化学蓄熱材としてアルカリ土類金属水酸化物を用いるため、換言すれば、環境負荷の小さい材料を用いるため、製造、使用、リサイクルを含めた安全性の確保が容易になる。また、化学蓄熱材複合構造体の成形時に水酸化物の状態の粉体化学蓄熱材を出発原料として用いれば、化学蓄熱材複合構造体の成形時に粉体化学蓄熱材と銅粉との混合

50

物を増粘させるためのバインダとして水を用いることが可能になり、さらに比較的低温での焼成が可能になる。

【0023】

請求項8記載の発明に係る蓄熱器は、蒸気を離脱させることにより吸熱し、蒸気を吸着させることにより発熱する化学蓄熱材と銅粉とを含む多孔質体から成る化学蓄熱材複合構造体が内部に収容された容器と、前記容器と熱的に接触して設けられ、熱交換媒体が通過する流体流路と、を有する蓄熱器であって、前記化学蓄熱材複合構造体の外表面に金属層が形成されており、前記金属層と前記容器の内面とが摺動可能に接触するように前記化学蓄熱材複合構造体を配することを特徴とする。

【0024】

請求項8記載の蓄熱器では、粉体化学蓄熱材と銅粉とを含む化学蓄熱材複合構造体が、金属層を介して容器の内面に接触しつつ該容器内に収容されて構成されている。化学蓄熱材複合構造体は、多孔質体（多孔構造体）を成しており、その内部（多孔）を蒸気が流通することで蓄熱、放熱反応を生じ、この熱は容器との間で金属層を介して授受される。本蓄熱器では、化学蓄熱材複合構造体内に銅粉が混合されているので、該化学蓄熱材複合構造体の内部から金属層への伝熱（熱伝導）性が良好である。また、化学蓄熱材複合構造体は、金属層を介して容器と接触するので、これらの間の伝熱性も良好である。

【0025】

そして、本蓄熱器では、化学蓄熱材複合構造体が金属層を介して容器の内面に接触しているため、該金属層と容器内面との滑り（摺動）が許容される。このため、本蓄熱器では、蓄熱、放熱反応に伴う化学蓄熱材複合構造体の容器に対する相対的な体積膨張、収縮が、金属層と容器内面との滑りによって吸収される。換言すれば、容器に対する化学蓄熱材複合構造体の拘束荷重が緩和される。

【0026】

このように、請求項8記載の蓄熱器では、化学蓄熱材複合構造体としての耐久性を向上させることができると共に、化学蓄熱材複合構造体に対する伝熱経路を確保することができる。

【0027】

上記した蓄熱器に代わる蓄熱器として、粉体化学蓄熱材を成形して成る化学蓄熱材成形体と、前記化学蓄熱材成形体を収容した金属製の容器と、前記化学蓄熱材成形体の表面に、前記容器の内面との接触面を成すように設けられた炭素層と、を備えた構成としても良い。本蓄熱器では、粉体化学蓄熱材を成形して成る化学蓄熱材成形体が、炭素層を介して容器の内面に接触しつつ該容器内に収容されて構成されている。粉体を成形して成る化学蓄熱材成形体は、多孔構造体を成しており、その内部（多孔）を反応物又は反応生成物が流通することで蓄熱、放熱反応を生じ、この熱は容器との間で炭素層を介して授受される。本蓄熱器では、化学蓄熱材成形体は、粉体化学蓄熱材に対し高熱伝導率の炭素層を介して金属製の容器と接触するので、炭素層を有しない構成と比較して、これら化学蓄熱材成形体と容器と伝熱性が良好である。そして、本蓄熱器では、化学蓄熱材成形体が炭素層を介して容器の内面に接触しているため、該炭素層と容器内面との滑り（摺動）が許容される。このため、本蓄熱器では、蓄熱、放熱反応に伴う化学蓄熱材成形体の容器に対する相対的な体積膨張、収縮が、炭素層と容器内面との滑りによって吸収される。このように、本蓄熱器では、化学蓄熱材成形体の粉体化を抑制することができると共に、化学蓄熱材成形体に対する伝熱経路を確保することができる。

【0028】

また、上記の蓄熱器において、前記炭素層は、無加重成膜により前記化学蓄熱材複合構造体の表面に形成されている、構成としても良い。本蓄熱器では、例えば蒸着等の無加重成膜法によって化学蓄熱材成形体の表面に炭素膜が形成（コーティング）されている。これにより、本蓄熱器では、多孔構造の化学蓄熱材複合構造体の表面に平坦度が良好な炭素層を形成することができる。

【0029】

さらに、上記の各蓄熱器において、ダイヤモンドライクカーボン膜が前記化学蓄熱材複合構造体の表面に形成されている、構成としても良い。本蓄熱器では、炭素層として表面硬度が高く摺動性の良好なダイヤモンドライクカーボン膜が化学蓄熱材成形体の表面に形成されているため、蓄熱、放熱反応に伴う化学蓄熱材成形体の容器に対する相対的な体積膨張、収縮が、炭素層と容器内面との滑り（摺動）によって一層良好に吸収される。

【0030】

またさらに、上記の各蓄熱器において、前記炭素層は、カーボンブラックを含んで構成されている、構成としても良い。本蓄熱器では、高熱伝導材料であるカーボンブラックが炭素層に含まれているため、化学蓄熱材成形体と容器との伝熱性が向上される。

【発明の効果】

10

【0031】

以上説明したように本発明に係る蓄熱器は、化学蓄熱材複合構造体又は化学蓄熱材成形体としての耐久性を向上させることができると共に、化学蓄熱材複合構造体又は化学蓄熱材成形体に対する伝熱経路を確保することができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る熱交換型蓄熱放熱装置の要部を模式的に示す拡大断面図である。

【図2】本発明の第1の実施形態に係る熱交換型蓄熱放熱装置の概略構成を示す斜視図である。

20

【図3】本発明の第1の実施形態に係る熱交換型蓄熱放熱装置の製造方法を模式的に示す工程説明図である。

【図4】本発明の第2の実施形態に係る熱交換型蓄熱放熱装置の要部を模式的に示す拡大断面図である。

【図5】本発明の第2の実施形態に係る熱交換型蓄熱放熱装置の製造方法を模式的に示す工程説明図である。

【図6】参考例に係る熱交換型蓄熱放熱装置の要部を模式的に示す拡大断面図である。

【図7】参考例に係る熱交換型蓄熱放熱装置の製造方法を模式的に示す工程説明図である。

。

【発明を実施するための形態】

30

【0033】

本発明の第1の実施形態に係る蓄熱器としての熱交換型蓄熱放熱装置10、及びその製造方法について、図1～図3に基づいて説明する。

【0034】

図2には、熱交換型蓄熱放熱装置10の概略構成が模式的な斜視図にて示されている。この図に示される如く、熱交換型蓄熱放熱装置10は、容器としての熱交換器本体18と、該熱交換器本体18に設けられた化学蓄熱材複合構造体としての化学蓄熱材複合物成形体11とを備えている。熱交換器本体18は、シェル（外壁）20と、シェル20内を複数の空間に区画する壁体としての隔壁22とを有する。

【0035】

40

これにより、熱交換器本体18の内部は、化学蓄熱材複合物成形体11が収容される化学蓄熱材室としての蓄熱材収容部24と、該化学蓄熱材複合物成形体11との間で熱交換を行う熱交換媒体としての流体が流通する流体流路26とが、隔壁22を挟んで交互に配置されている。なお、蓄熱材収容部24と流体流路26とを共に有する構成を本発明における容器として捉えても良く、流体流路26が熱的に接触して設けられた蓄熱材収容部24を本発明における容器として捉えても良い。

【0036】

この実施形態では、蓄熱材収容部24、流体流路26は、それぞれ隔壁22が長辺とされる扁平矩形状の開口端を有する角柱状空間とされている。この実施形態では、熱交換器本体18は、蓄熱材収容部24、流体流路26が断面の扁平方向に隣接され、かつ該隣接

50

方向の両端に流体流路 26 が配置される構成とされている。この実施形態では、熱交換器本体 18 は、例えばステンレス鋼やアルミニウム（アルミニウム合金を含む）等の金属材料にて構成されている。

【0037】

図 2 に示される如く、この実施形態における化学蓄熱材複合物成形体 11 は、内部に水蒸气流路 28 が形成された閉断面構造（偏平した矩形筒形状）とされており、それぞれ独立して対応する蓄熱材収容部 24 内に配設されている。化学蓄熱材複合物成形体 11 は、蓄熱材収容部 24 に対する挿入方向の一方側（例えば重力方向の下側）において、図示しないストッパによって蓄熱材収容部 24 からの脱落が防止されている。

【0038】

そして、化学蓄熱材複合物成形体 11 の外表面には、銅箔層 30 が略全面に亘って形成されている。化学蓄熱材複合物成形体 11 は、金属層である銅層としての銅箔膜 30 を介して熱交換器本体 18 の内面すなわちシェル 20 又は隔壁 22 に面接触されている。換言すれば、銅箔膜 30 は、化学蓄熱材複合物成形体 11 におけるシェル 20 又は隔壁 22 への接触面（界面）とされている。この実施形態では、銅箔膜 30 は、化学蓄熱材複合物成形体 11 と熱交換器本体 18（流体流路 26 を流れる流体）との間の伝熱面（熱的密着面）、及びシェル 20 又は隔壁 22 に対する摺動面を成している。

【0039】

この銅箔膜 30 について説明する前に、先ず、化学蓄熱材複合物成形体 11 について補足する。図 1 には、化学蓄熱材複合物成形体 11 の一部が模式的な断面図にて示されている。この図に示される如く、化学蓄熱材複合物成形体 11 は、多数の粉体化学蓄熱材 12 に金属としての銅粉 32 が所定の割合で混合されたものが組織化、構造化されたものであって、これら多数の粉体化学蓄熱材 12、銅粉 32 間には細孔 14 が形成されている。したがって、この実施形態に係る化学蓄熱材複合物成形体 11 は、多孔質構造体（多孔体）として把握され、かつ細孔 14 の内面に粉体化学蓄熱材 12、銅粉 32 が露出して構成されているものとして把握されるものである。

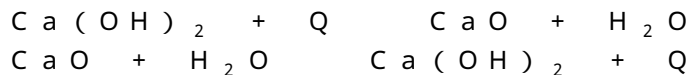
【0040】

この実施形態では、粉体化学蓄熱材 12 は、無機化合物としてのアルカリ土類金属水酸化物である水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）とされており、脱水に伴って蓄熱（吸熱）し、水和（水酸化カルシウムへの復原）に伴って放熱（発熱）する構成とされている。すなわち、多数の粉体化学蓄熱材 12 は、以下に示す反応で蓄熱、放熱を可逆的に繰り返し得る構成とされている



【0041】

この式に蓄熱量、発熱量 Q を併せて示すと、



となる。

【0042】

この実施形態では、粉体化学蓄熱材 12 として、平均粒子径は略 8 ~ 10  $\mu\text{m}$ （レーザー回折式測定法、島津製作所製 SALD-2000A による）のものが用いられている。また、この実施形態では、銅粉 32 として、平均粒子径が略 5 ~ 8  $\mu\text{m}$  のものが用いられている。さらに、この実施形態では、銅粉 32 は、30 wt % の割合で粉体化学蓄熱材 12 に混合されている。

【0043】

以上説明したように金属分である銅粉 32 が粉体化学蓄熱材 12 に所定割合で混合されて成る化学蓄熱材複合物成形体 11 では、高熱伝導率の銅粉 32 が内部の伝熱性を向上（改善）させる構成とされている。また、化学蓄熱材複合物成形体 11 では、銅粉 32 は、表面に銅箔膜 30 を保持する機能を果たしている。

【0044】

10

20

30

40

50

この実施形態では、銅箔膜 30 は、後述する銅箔 40 を化学蓄熱材複合物成形体 11 に一体に焼結することで化学蓄熱材複合物成形体 11 に密着され、該化学蓄熱材複合物成形体 11 におけるシェル 20、隔壁 22 との界面を構成している。銅箔膜 30 の厚みは数百  $\mu\text{m}$  とされている。

【0045】

以下、熱交換型蓄熱放熱装置 10 の製造方法を説明する。

【0046】

図 3 には、熱交換型蓄熱放熱装置 10 の製造方法が模式的に示されている。熱交換型蓄熱放熱装置 10 を製造するにあたっては、先ず、図 3 に示される材料準備工程である工程 A で、原料である水酸化物 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) の状態の粉体化学蓄熱材 12、銅粉 32、及びバインダである水 W を用意する。次いで、混合工程である工程 B で、粉体化学蓄熱材 12、銅粉 32、水 W を混合攪拌容器 34 内で混合し、さらに攪拌工程である工程 C で、攪拌機 36 にて攪拌 (混練) する。これにより、形状を保持し得るように増粘化された混合蓄熱材 M が得られる。

10

【0047】

次いで、成形工程である工程 D に移行する。工程 D では、上記の通り攪拌工程で増粘化された混合蓄熱材 M を押し出し型 38 にて押し出し成形する。これにより、上記混合蓄熱材 M は、押し出し型 38 の形状に応じた所定形状、すなわち熱交換器本体 18 の蓄熱材収容部 24 に対応した扁平矩形筒状に形成される。これにより、化学蓄熱材複合物成形体 11 が成形される。

20

【0048】

次いで、工程 E で銅粉 32 を構成する銅箔 40 を用意し、銅箔保持工程である工程 F で、化学蓄熱材複合物成形体 11 の外表面の略全面に亘り、プレスによって銅箔 40 を機械的に保持 (仮保持) させる。さらに、焼成工程である工程 G で外表面に銅粉 32 が付着された化学蓄熱材複合物成形体 11 を焼成炉 42 にて焼成する。この際の焼成温度は、800 ~ 900 とされる。

【0049】

この焼成によって、化学蓄熱材複合物成形体 11 は、水分が除去されて固化される。また、上記の焼成温度は銅の焼結温度に一致しており、銅箔 40 は、化学蓄熱材複合物成形体 11 の表面に露出されていた銅粉 32 と焼結されることで、化学蓄熱材複合物成形体 11 の外表面に強固に密着保持される。これにより、化学蓄熱材複合物成形体 11 の外表面には、略全面に亘って銅箔膜 30 が形成される。

30

【0050】

そして、挿入工程である工程 H で、外表面に銅箔膜 30 が形成された化学蓄熱材複合物成形体 11 を熱交換器本体 18 の蓄熱材収容部 24 内に挿入 (圧挿) する。この際、化学蓄熱材複合物成形体 11 は、銅箔膜 30 において熱交換器本体 18 のシェル 20、隔壁 22 と摺動しつつ蓄熱材収容部 24 に挿入される。仕上げ工程である工程 I で仕上げ (例えばストッパの装着等) を行うと、熱交換型蓄熱放熱装置 10 の製造が完了する。

【0051】

次に、第 1 の実施形態に係る熱交換型蓄熱放熱装置 10 の作用を説明する。

40

【0052】

熱交換型蓄熱放熱装置 10 の化学蓄熱材複合物成形体 11 に蓄熱する際には、流体流路 26 に熱源からの熱媒を流通させる。すると、熱媒からの熱によって化学蓄熱材複合物成形体 11 が脱水反応を生じ、この熱が化学蓄熱材複合物成形体 11 に蓄熱される。この際、化学蓄熱材複合物成形体 11 から脱水された水蒸気は、細孔 14、水蒸气流路 28 を通じて放出される。

【0053】

一方、熱交換型蓄熱放熱装置 10 に蓄熱された熱を放熱する際には、熱交換型蓄熱放熱装置 10 は、図示しない蒸発器等からの水蒸気が水蒸气流路 28 を通じて熱交換型蓄熱放熱装置 10 内の化学蓄熱材複合物成形体 11 内の細孔 14 に供給される。これにより、化

50



学蓄熱材複合物成形体 1 1 を構成する粉体化学蓄熱材 1 2 は、水和反応を生じつつ放熱する。この熱は、流体流路 2 6 を流通する熱輸送媒体によって加熱対象に輸送され、加熱対象の加熱に供される。

【 0 0 5 4 】

このように、熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、粉体化学蓄熱材 1 2 と銅粉 3 2 との混合物の成形体である化学蓄熱材複合物成形体 1 1 の多孔性（細孔 1 4 ）を利用して、粉体化学蓄熱材 1 2 に対する水蒸気の供給、放出経路の確保と、化学蓄熱材複合物成形体 1 1 全体としての構造化とが両立されている。

【 0 0 5 5 】

また、熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、化学蓄熱材複合物成形体 1 1 に高熱伝導率の銅粉 3 2 が混合されているため、化学蓄熱材複合物成形体 1 1 内部の伝熱性が良好である。すなわち、蓄熱時の粉体化学蓄熱材 1 2 への熱供給、放熱時の粉体化学蓄熱材 1 2 からの熱回収の効率が向上する。

【 0 0 5 6 】

しかも、熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、化学蓄熱材複合物成形体 1 1 における熱交換器本体 1 8 のシェル 2 0、隔壁 2 2 との界面が、該シェル 2 0、隔壁 2 2 と金属接触する銅箔膜 3 0 であるため、熱交換器本体 1 8 に対する熱的密着性が確保される。これにより、熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、化学蓄熱材複合物成形体 1 1 の外部（隔壁 2 2 を介した流体流路 2 6 の流体）に対する熱伝導率も高い。

【 0 0 5 7 】

さらに、熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、銅箔膜 3 0 が化学蓄熱材複合物成形体 1 1 の表面側に位置する銅粉 3 2 に密着されているため、化学蓄熱材複合物成形体 1 1 の内外への伝熱性が一層良好である。これらによって熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、全体として所要の伝熱特性が確保される。

【 0 0 5 8 】

ところで、化学蓄熱材複合物成形体 1 1 を構成する粉体化学蓄熱材 1 2 は、水和（放熱）、脱水（蓄熱）に伴って、体積膨張、収縮を繰り返し、化学蓄熱材複合物成形体 1 1 は線膨張係数が異なる熱交換器本体 1 8 に対して相対的に体積膨張、収縮を繰り返すこととなる。

【 0 0 5 9 】

ここで、熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、化学蓄熱材複合物成形体 1 1 が銅箔膜 3 0 において熱交換器本体 1 8（シェル 2 0、隔壁 2 2）に対し摺動可能に接触している。このため、熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、化学蓄熱材複合物成形体 1 1 の熱交換器本体 1 8 に対する体積膨張、収縮が、銅箔膜 3 0 における化学蓄熱材複合物成形体 1 1 とシェル 2 0、隔壁 2 2 との摺動によって吸収される。すなわち、熱交換器本体 1 8 に対する化学蓄熱材複合物成形体 1 1 の拘束荷重が緩和される。これにより、化学蓄熱材複合物成形体 1 1 の体積膨張、収縮に伴い該化学蓄熱材複合物成形体 1 1 の一部が粉体化することが防止又は効果的に抑制される。

【 0 0 6 0 】

換言すれば、熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、銅箔膜 3 0 を設けることで化学蓄熱材複合物成形体 1 1 と熱交換器本体 1 8 との滑りが可能とされているため、粉体化学蓄熱材 1 2 の水和、脱水反応に伴う膨張収縮に対し、熱交換器本体 1 8 の海面との間で発生する熱膨張率の違いによる耐久性の低下を抑制することができる。

【 0 0 6 1 】

以上説明したように、第 1 の実施形態に係る熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、化学蓄熱材複合物成形体 1 1 の粉体化を抑制して耐久性を向上させることができると共に、化学蓄熱材複合物構造体に対する伝熱経路を確保することができる。一方、熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、水蒸气流路 2 8 に面する化学蓄熱材複合物成形体 1 1 の内表面には銅箔膜 3 0 が形成されないため、水蒸气流路 2 8 を通じて粉体化学蓄熱材 1 2（細孔 1 4）に対し水蒸気を良好に供給、放出することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 2 】

また、熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、銅箔 4 0 を化学蓄熱材複合物成形体 1 1 の外表面に一体焼結することで銅箔膜 3 0 が形成されている。このため、銅箔膜 3 0 によって化学蓄熱材複合物成形体 1 1 の外表面の平面度、平滑度が確保され、シェル 2 0、隔壁 2 2 との良好な面接触が確保される（接触面積が大きい）。これにより、熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、全体として一層良好な伝熱特性が確保される。

## 【 0 0 6 3 】

しかも、熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、8 0 0 ~ 9 0 0 の焼成温度で化学蓄熱材複合物成形体 1 1 を焼成することで、銅箔膜 3 0 が銅粉 3 2 に焼結されている。このため、銅粉 3 2 すなわち化学蓄熱材複合物成形体 1 1 に対する銅箔膜 3 0 の強固な接合性、良好な熱伝導性が担保される。そして、熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、粉体化学蓄熱材 1 2 として水酸化カルシウムを用いているため、8 0 0 以上の温度で化学蓄熱材複合物成形体 1 1 を焼成しても、化学蓄熱材としての活性が回復される。換言すれば、粉体化学蓄熱材 1 2 として水酸化カルシウムを用いることで、8 0 0 ~ 9 0 0 の焼成温度で化学蓄熱材複合物成形体 1 1 を焼成して銅箔膜 3 0 を銅粉 3 2 に焼結させる構成が実現された。

## 【 0 0 6 4 】

さらに、化学蓄熱材複合物成形体 1 1 では、粉体化学蓄熱材 1 2 として無機化合物である水酸化カルシウムを用いているため、蓄熱、放熱反応（水和、脱水）に対する材料安定性が高い。特に、水酸化カルシウムは、例えば水酸化マグネシウム等に対しても可逆性が高い（ほぼ 1 0 0 % の水和、脱水反応率を有する）ため、長期間に亘り安定した蓄熱効果を得ることができる。また、水酸化カルシウムは、水酸化マグネシウム等に対して不純物に対する感度が低いので、この点でも長期安定運転に寄与する。また特に、粉体化学蓄熱材 1 2 としてアルカリ土類金属化合物である水酸化カルシウムを用いているため、換言すれば、環境負荷の小さい材料を用いるため、化学蓄熱材複合物成形体 1 1 の製造、使用、リサイクルを含めた安全性の確保が容易になる。

## 【 0 0 6 5 】

さらにここで、熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、水酸化物である水酸化カルシウムの粉体を用いて化学蓄熱材複合物成形体 1 1 を製造するため、攪拌工程で粉体化学蓄熱材 1 2 と銅粉 3 2 との混合物を増粘させるためのバインダとして水を用いることができる。これにより、簡単かつ安価な方法で化学蓄熱材複合物成形体 1 1 を得ることができる。例えば、酸化カルシウムを出発物質とした場合には、該酸化カルシウムは水に反応するために水（水を含む液体）をバインダとして用いることができない。また例えば、炭酸カルシウムを出発原料として粉体化学蓄熱材 1 2（水酸化カルシウム）を得る場合には、脱炭酸工程で 9 5 0 ~ 1 0 0 0 程度の高温度焼成が要求される。これに対して熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 では、上記の通り水酸化カルシウムを出発原料として化学蓄熱材複合物成形体 1 1 が製造されるため、水をバインダとして粉体化学蓄熱材 1 2、銅粉 3 2 の混合物を攪拌することで増粘効果が得られ、成形性が向上する。

## 【 0 0 6 6 】

次に、本発明の他の実施形態について説明する。なお、上記第 1 の実施形態又は前出の構成と基本的に同一の部品、部分については、上記第 1 の実施形態又は前出の構成同一の符号を付して説明を省略し、また図示を省略する場合がある。

## 【 0 0 6 7 】

（第 2 の実施形態）

図 4 には、本発明の第 2 の実施形態に係る熱交換型蓄熱放熱装置 5 0 の要部が図 1 に対応する断面図にて示されている。この図に示される如く、熱交換型蓄熱放熱装置 5 0 は、銅箔膜 3 0 に代えて、金属層である銅層としての銅コーティング膜 5 2 を備えて構成されている点で、第 1 の実施形態に係る熱交換型蓄熱放熱装置 1 0 とは異なる。

## 【 0 0 6 8 】

銅コーティング膜 5 2 は、無加重成膜法の 1 つである蒸着法によって化学蓄熱材複合物

10

20

30

40

50

成形体 11 の外表面に形成されている点で、銅箔 40 をプレス（加重）、焼結により密着させて形成された銅箔膜 30 とは異なる。このため、銅コーティング膜 52 の厚みは、銅箔膜 30 と比較して薄く、例えば略数十～百  $\mu\text{m}$  とされる。以下、熱交換型蓄熱放熱装置 50 の製造方法について、図 5 を参照しつつ、主に熱交換型蓄熱放熱装置 10 の製造方法と異なる部分を説明する。

#### 【 0069 】

図 5 に示される如く、熱交換型蓄熱放熱装置 50 の製造方法は、その工程 A～工程 D について熱交換型蓄熱放熱装置 10 の製造方法における工程 A～工程 D と共通する。熱交換型蓄熱放熱装置 50 の製造方法では、工程 D の後、焼成工程である工程 E で、工程 D で成形された化学蓄熱材複合物成形体 11 を焼成炉 42 によって焼成する。この場合の焼成温度は、例えば 400～500 とされる。

10

#### 【 0070 】

次いで、蒸着工程である工程 F で、真空蒸着装置 54 によって化学蓄熱材複合物成形体 11 の外表面に銅を蒸着する。この実施形態では、真空蒸着装置 54 における蒸着原料である銅を蒸発させるためのヒータとして、例えばレーザアブレーションが用いられている。この工程 F により、外表面の略全面に亘り銅コーティング膜 52 が形成された化学蓄熱材複合物成形体 11 が得られる。

#### 【 0071 】

そして、工程 G で必要数だけ揃えられた化学蓄熱材複合物成形体 11 を用いて、熱交換型蓄熱放熱装置 10 の製造方法における工程 H、工程 I と同様の挿入工程、仕上げ工程を行うことで、熱交換型蓄熱放熱装置 50 の製造が完了する。熱交換型蓄熱放熱装置 50 の他の構成、製造方法は、図示しない部分を含め熱交換型蓄熱放熱装置 10 の対応する構成、製造方法と同様である。

20

#### 【 0072 】

したがって、第 2 の実施形態に係る熱交換型蓄熱放熱装置 50 によっても、化学蓄熱材複合物成形体 11 における熱交換器本体 18 との界面が銅コーティング膜 52 とされているため、銅箔膜 30 が銅箔 40 より成ることによる効果を除いて、基本的に熱交換型蓄熱放熱装置 10 と同様の作用によって同様の効果を得ることができる。すなわち、第 2 の実施形態に係る熱交換型蓄熱放熱装置 50 では、化学蓄熱材複合物成形体 11 の粉体化を抑制して耐久性を向上させることができると共に、化学蓄熱材複合物構造体に対する伝熱経路を確保することができる。

30

#### 【 0073 】

また、熱交換型蓄熱放熱装置 50 では、無加重成膜法である蒸着によって銅コーティング膜 52 が形成されるため、多孔体である化学蓄熱材複合物成形体 11 の表面にフラットな銅コーティング膜 52 を形成することができる。しかも、熱交換型蓄熱放熱装置 50 では、化学蓄熱材複合物成形体 11 が銅粉 32 を含んで構成されているため、銅粉 32 を起点として銅を蒸着させることができ、粉体化学蓄熱材 12 を主成分とする該化学蓄熱材複合物成形体 11 の表面に蒸着によって銅コーティング膜 52 を形成することができる。

#### 【 0074 】

さらに、熱交換型蓄熱放熱装置 50 では、真空蒸着装置 54 内の真空、加熱場での表面活性化によって銅粉 32 表面の酸化膜が還元されながら、銅蒸気（イオン）が化学蓄熱材複合物成形体 11 に蒸着される。このため、高温に加熱することなく、銅粉 32 と銅コーティング膜 52 とを熱的及び機械的に密着させることができる。したがって、熱交換型蓄熱放熱装置 50 では、化学蓄熱材複合物成形体 11 の内外に対し、熱交換型蓄熱放熱装置 10 と同等の伝熱性能を得ることができる。

40

#### 【 0075 】

（参考例）

図 6 には、参考例に係る熱交換型蓄熱放熱装置 60 の要部が図 1 に対応する断面図にて示されている。この図に示される如く、熱交換型蓄熱放熱装置 50 は、化学蓄熱材成形体 61 が銅粉 32 を有せず、かつ銅箔膜 30 に代えて、炭素層、ダイヤモンドライクカーボ

50

ン膜としてのDLCコーティング膜62を備えて構成されている点で、第1の実施形態に係る熱交換型蓄熱放熱装置10とは異なる。

【0076】

熱交換型蓄熱放熱装置60を構成する化学蓄熱材成形体61は、粉体化学蓄熱材12間に細孔14が形成された多孔質体である粉体化学蓄熱材12成形体として構成されている。換言すれば、化学蓄熱材成形体61は、銅粉32を有しない点を除き、化学蓄熱材複合物成形体11と同様に構成されている。

【0077】

また、熱交換型蓄熱放熱装置60を構成するDLCコーティング膜62は、無加重成膜法の1つである蒸着法によって、化学蓄熱材成形体61の外表面にダイヤモンドライクカーボン(DLC)の膜を形成して構成されている。DLCコーティング膜62の厚みは、銅箔膜30と比較して薄く、例えば略数十~百 $\mu\text{m}$ とされる。さらに、熱交換型蓄熱放熱装置60では、化学蓄熱材成形体61におけるDLCコーティング膜62との境界部(の細孔14内)に、カーボンブラック層64が設けられている。この参考例では、DLCコーティング膜62とカーボンブラック層64とで本発明における炭素層が構成されている。

10

【0078】

以下、熱交換型蓄熱放熱装置60の製造方法について、図7を参照しつつ説明する。

【0079】

熱交換型蓄熱放熱装置60を製造するにあたっては、先ず、図7に示される材料準備工程である工程Aで、原料である水酸化物( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )の状態の粉体化学蓄熱材12及びバインダである水Wを用意する。次いで、混合工程である工程Bで、粉体化学蓄熱材12、水Wを混合攪拌容器34内で混合し、さらに攪拌工程である工程Cで、攪拌機36にて攪拌(混練)する。これにより、形状を保持し得るように増粘化された混合蓄熱材Mが得られる。

20

【0080】

次いで、成形工程である工程Dに移行する。工程Dでは、上記の通り攪拌工程で増粘化された混合蓄熱材Mを押し出し型38にて押し出し成形する。これにより、上記混合蓄熱材Mは、押し出し型38の形状に応じた所定形状、すなわち熱交換器本体18の蓄熱材収容部24に対応した扁平矩形筒状に形成される。これにより、化学蓄熱材成形体61が成形される。

30

【0081】

次いで、浸漬工程である工程Eで、カーボンブラック槽66に化学蓄熱材成形体61を浸漬して該化学蓄熱材成形体61の表面側にカーボンブラックCBを入り込ませる(塗り込む構成としても良い)。この際、水蒸気流路28内にカーボンブラックCBが侵入しないように、適宜マスキングを施す(図示省略)。さらに、焼成工程である工程Fで、工程Eにて表面側にカーボンブラックCBが入り込まされた化学蓄熱材成形体61を焼成炉42によって焼成する。この場合の焼成温度は、例えば400~600とされる。

【0082】

次いで、蒸着工程である工程Gで、真空蒸着装置68によって化学蓄熱材成形体61の外表面にDLCを蒸着する。この参考例では、DLCは、物理蒸着(PVD)の何れによって化学蓄熱材成形体61の外表面に蒸着される。この工程Gにより、外表面の略全面に亘りDLCコーティング膜62が形成された化学蓄熱材成形体61が得られる。

40

【0083】

そして、工程Hで必要数だけ揃えられた化学蓄熱材成形体61を用いて、挿入工程である工程Iで、外表面に銅箔膜30が形成された化学蓄熱材成形体61を熱交換器本体18の蓄熱材収容部24内に挿入(圧挿)する。この際、化学蓄熱材成形体61は、銅箔膜30において熱交換器本体18のシェル20、隔壁22と摺動しつつ蓄熱材収容部24に挿入される。仕上げ工程である工程Jで仕上げ(例えばストッパの装着等)を行うと、熱交換型蓄熱放熱装置60の製造が完了する。

50

## 【 0 0 8 4 】

次に、参考例に係る熱交換型蓄熱放熱装置 6 0 の作用効果を説明する。

## 【 0 0 8 5 】

熱交換型蓄熱放熱装置 6 0 の化学蓄熱材成形体 6 1 に蓄熱する際には、流体流路 2 6 に熱源からの熱媒を流通させる。すると、熱媒からの熱によって化学蓄熱材成形体 6 1 が脱水反応を生じ、この熱が化学蓄熱材成形体 6 1 に蓄熱される。この際、化学蓄熱材成形体 6 1 から脱水された水蒸気は、細孔 1 4、水蒸气流路 2 8 を通じて排出される。

## 【 0 0 8 6 】

一方、熱交換型蓄熱放熱装置 6 0 に蓄熱された熱を放熱する際には、熱交換型蓄熱放熱装置 6 0 は、図示しない蒸発器等からの水蒸気が水蒸气流路 2 8 を通じて熱交換型蓄熱放熱装置 6 0 内の化学蓄熱材成形体 6 1 内の細孔 1 4 に供給される。これにより、化学蓄熱材成形体 6 1 を構成する粉体化学蓄熱材 1 2 は、水和反応を生じつつ放熱する。この熱は、流体流路 2 6 を流通する熱輸送媒体によって加熱対象に輸送され、加熱対象の加熱に供される。

## 【 0 0 8 7 】

このように、熱交換型蓄熱放熱装置 6 0 では、粉体化学蓄熱材 1 2 の成形体である化学蓄熱材成形体 6 1 の多孔性（細孔 1 4）を利用して、粉体化学蓄熱材 1 2 に対する水蒸気の供給、放出経路の確保と、化学蓄熱材成形体 6 1 全体としての構造化とが両立されている。

## 【 0 0 8 8 】

また、熱交換型蓄熱放熱装置 6 0 では、化学蓄熱材成形体 6 1 における熱交換器本体 1 8 のシェル 2 0、隔壁 2 2 との界面が、該シェル 2 0、隔壁 2 2 と面接触すると共に粉体化学蓄熱材 1 2 に対し熱伝導率が高い DLC コーティング膜 6 2 であるため、熱交換器本体 1 8 に対する熱的密着性が確保される。これにより、熱交換型蓄熱放熱装置 6 0 では、化学蓄熱材成形体 6 1 の外部（隔壁 2 2 を介した流体流路 2 6 の流体）に対する熱伝導率も高い。

## 【 0 0 8 9 】

ところで、化学蓄熱材成形体 6 1 を構成する粉体化学蓄熱材 1 2 は、水和（放熱）、脱水（蓄熱）に伴って、体積膨張、収縮を繰り返し、化学蓄熱材成形体 6 1 は線膨張係数が異なる熱交換器本体 1 8 に対して相対的に体積膨張、収縮を繰り返すこととなる。

## 【 0 0 9 0 】

ここで、熱交換型蓄熱放熱装置 6 0 では、化学蓄熱材成形体 6 1 が DLC コーティング膜 6 2 において熱交換器本体 1 8（シェル 2 0、隔壁 2 2）に対し摺動可能に接触している。このため、熱交換型蓄熱放熱装置 6 0 では、化学蓄熱材成形体 6 1 の熱交換器本体 1 8 に対する体積膨張、収縮が DLC コーティング膜 6 2 における化学蓄熱材成形体 6 1 とシェル 2 0、隔壁 2 2 との摺動によって吸収される。これにより、化学蓄熱材成形体 6 1 の体積膨張、収縮に伴い該化学蓄熱材成形体 6 1 の一部が粉体化することが防止又は効果的に抑制される。

## 【 0 0 9 1 】

換言すれば、熱交換型蓄熱放熱装置 6 0 では、DLC コーティング膜 6 2 を設けることで化学蓄熱材成形体 6 1 と熱交換器本体 1 8 との滑りが可能とされているため、粉体化学蓄熱材 1 2 の水和、脱水反応に伴う膨張収縮に対し、熱交換器本体 1 8 の海面との間で発生する熱膨張率の違いによる耐久性の低下を抑制することができる。

## 【 0 0 9 2 】

特に、DLC コーティング膜 6 2 は、表面硬度が高く、水蒸気の共存下で摺動性が向上する（摺動抵抗が減じられる）特性を有するので、金属製の熱交換器本体 1 8 との高い熱密着性（熱伝導）と良好な滑りとを両立することができる。さらに、熱交換型蓄熱放熱装置 6 0 では、ダイヤモンドライクカーボンに対しても高熱伝導であるカーボンブラック層 6 4 が設けられているため、化学蓄熱材成形体 6 1 から熱交換器本体 1 8 への熱伝導性が一層向上される。

10

20

30

40

50

## 【0093】

以上説明したように、参考例に係る熱交換型蓄熱放熱装置60では、化学蓄熱材成形体61の粉体化を抑制して耐久性を向上させることができると共に、化学蓄熱材複合構造体に対する伝熱経路を確保することができる。一方、熱交換型蓄熱放熱装置60では、水蒸気流路28に面する化学蓄熱材成形体61の内表面にはDLCコーティング膜62が形成されないので、水蒸気流路28を通じて粉体化学蓄熱材12（細孔14）に対し水蒸気を良好に供給、放出することができる。

## 【0094】

また、熱交換型蓄熱放熱装置60では、無加重成膜法である蒸着によってDLCコーティング膜62が形成されるため、多孔体である化学蓄熱材成形体61の表面にフラットなDLCコーティング膜62を形成することができる。

10

## 【0095】

さらに、熱交換型蓄熱放熱装置60における粉体化学蓄熱材12として無機化合物である水酸化カルシウムを用いたことによる作用効果は、熱交換型蓄熱放熱装置10、熱交換型蓄熱放熱装置50において粉体化学蓄熱材12として無機化合物である水酸化カルシウムを用いたことによる作用効果と同様である。

## 【0096】

なお、参考例では、DLCコーティング膜62及びカーボンブラック層64が共に設けられた例を示したが、本発明はこれに限定されず、例えば、DLCコーティング膜62及びカーボンブラック層64の何れか一方のみを化学蓄熱材成形体61の外表面に形成しても良い。また、これらDLCコーティング膜62及びカーボンブラック層64とは別構造の炭素層を備えた構成としても良い。

20

## 【0097】

また、参考例では、化学蓄熱材成形体61が粉体化学蓄熱材12にて構成された例を示したが、本発明はこれに限定されず、例えば、化学蓄熱材成形体61が粉体化学蓄熱材12と銅粉32とを所定の割合で混合した成形物である構成としても良い。

## 【0098】

なお、上記した各実施形態では、化学蓄熱材複合物成形体11に混合される金属として銅粉32、化学蓄熱材複合物成形体11の表面に形成される金属層として銅箔膜30、銅コーティング膜52を例示したが、本発明はこれに限定されず、例えば、銅粉に代えてステンレス鋼を含む鉄繊維やアルミニウム繊維等を採用することができ、また、金属層としてもステンレス鋼やアルミニウムを採用することができる。粉体化学蓄熱材12としてCaOH系の蓄熱材を採用する場合には、腐食防止の観点からステンレス鋼を採用することができる。また、本発明は、化学蓄熱材複合物成形体11に混合される金属と、化学蓄熱材複合物成形体11の表面に形成される金属層とが同種の金属にて構成される例に限られるものではない。

30

## 【0099】

さらに、上記した各実施形態では、化学蓄熱材複合物成形体11が粉体化学蓄熱材12、又は粉体化学蓄熱材12と銅粉32との混合物より成る例を示したが、本発明はこれに限定されず、例えば、成形体としての強度を確保するための添加物を混合して化学蓄熱材複合物成形体11を構成しても良い。

40

## 【0100】

またさらに、上記した実施形態では、粉体化学蓄熱材12として水和系化学蓄熱材である水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）を用いた例を示したが、本発明はこれに限定されず、例えば、アルカリ土類金属の無機化合物である水酸化マグネシウム（ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）を粉体化学蓄熱材12として用いても良い。同様に、アルカリ土類金属の無機化合物である $\text{Ba}(\text{OH})_2$ や $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を粉体化学蓄熱材12として用いても良く、アルカリ土類金属以外の無機化合物である $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等を粉体化学蓄熱材12として用いても良い。但し、焼成温度が800～900となる第1の実施形態においては、粉体化学蓄熱材12として水酸化カルシウムを用いることが

50

望ましい。

【 0 1 0 1 】

また、上記した各実施形態では、化学蓄熱材複合物成形体 1 1 が単独で水蒸気流路 2 8 を有する扁平矩形筒状に成形された例を示したが、本発明はこれに限定されず、例えば、それぞれ平板状に形成された一对の化学蓄熱材複合物成形体 1 1 を共通の蓄熱材収容部 2 4 内に配置し、該化学蓄熱材複合物成形体 1 1 間の空間を水蒸気流路 2 8 とした構成としても良い。

【 0 1 0 2 】

さらに、上記した各実施形態では、熱交換器本体 1 8 における蓄熱材収容部 2 4 と流体流路 2 6 との開口方向が同じ対向流又は並行流型の構成を例示しているが、例えば、直交流型の熱交換器本体 1 8 を用いて熱交換型蓄熱放熱装置 1 0、5 0、6 0 を構成しても良い。

10

【 0 1 0 3 】

またさらに、上記した各実施形態では、本発明が蓄熱器としての熱交換型蓄熱放熱装置 1 0、5 0、6 0 に適用された例を示したが、本発明はこれに限定されず、金属容器内に化学蓄熱材複合物成形体 1 1 を収容して成る各種形態の蓄熱器に適用可能である。したがって例えば、容器の外周面の一部が蓄熱の熱源又は放熱による加熱対象に直接的に接触される蓄熱器に本発明を適用しても良い。

【符号の説明】

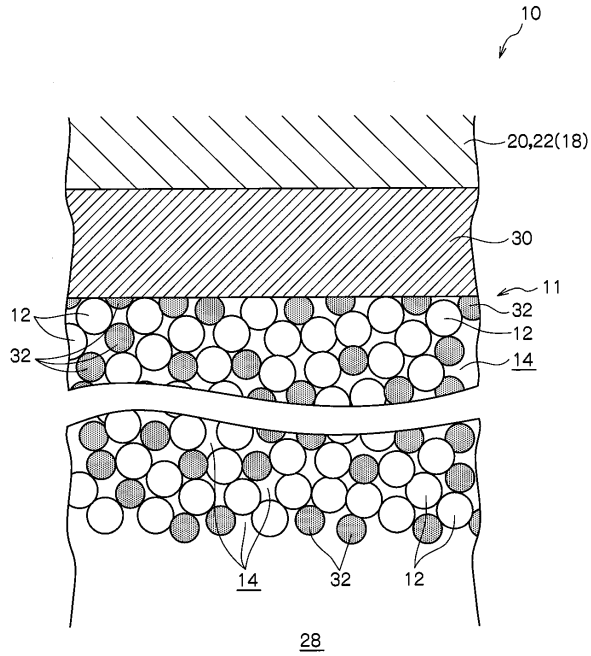
【 0 1 0 4 】

20

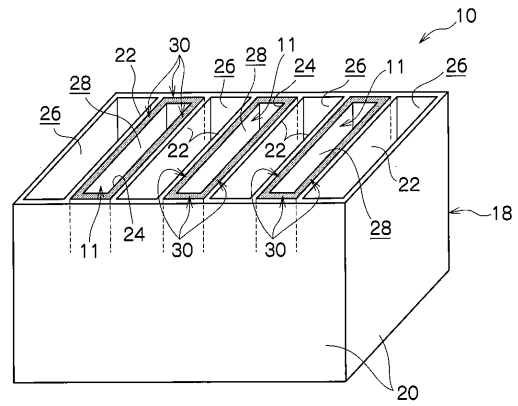
- 1 0 熱交換型蓄熱放熱装置（蓄熱器）
- 1 1 化学蓄熱材複合物成形体（化学蓄熱材複合構造体）
- 1 2 粉体化学蓄熱材
- 1 8 熱交換器本体（容器）
- 2 4 蓄熱材収容部（容器）
- 2 6 流体流路
- 3 0 銅箔膜（銅層）
- 3 2 銅粉
- 4 0 銅箔
- 5 0・6 0 熱交換型蓄熱放熱装置（蓄熱器）
- 5 2 銅コーティング膜（銅層）

30

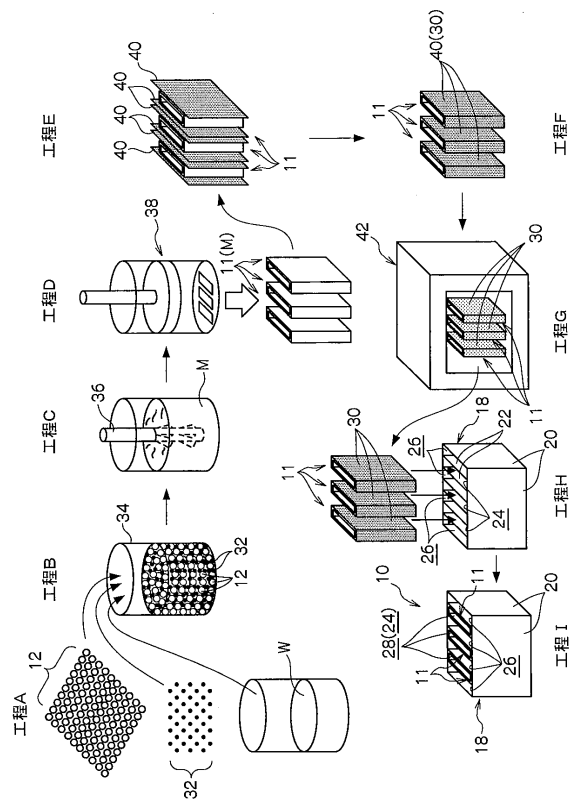
【図1】



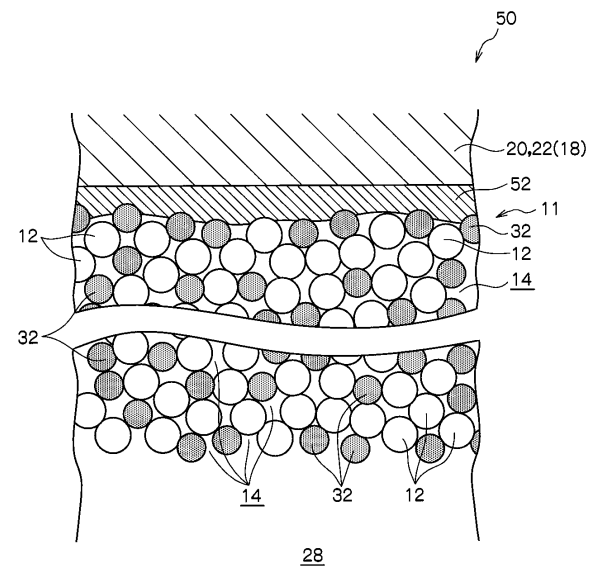
【図2】



【図3】

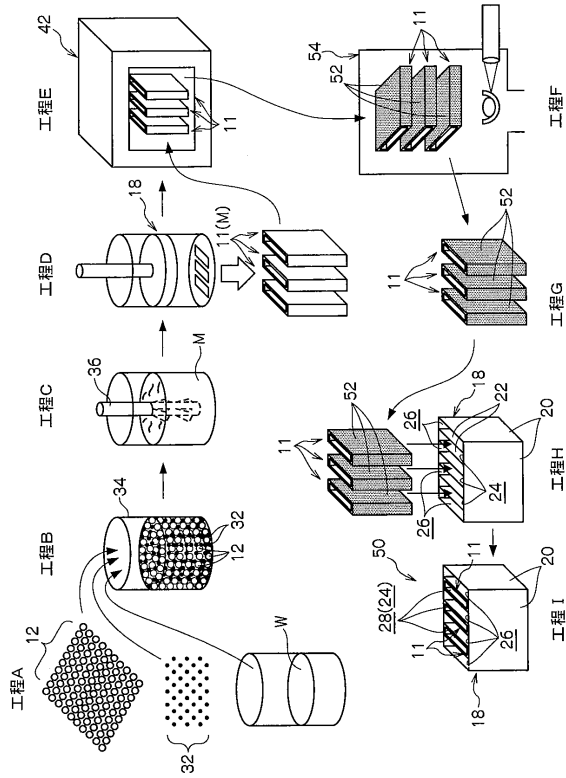


【図4】

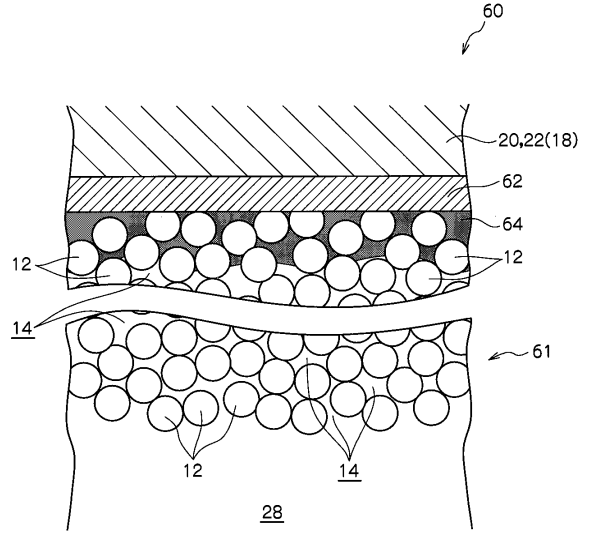




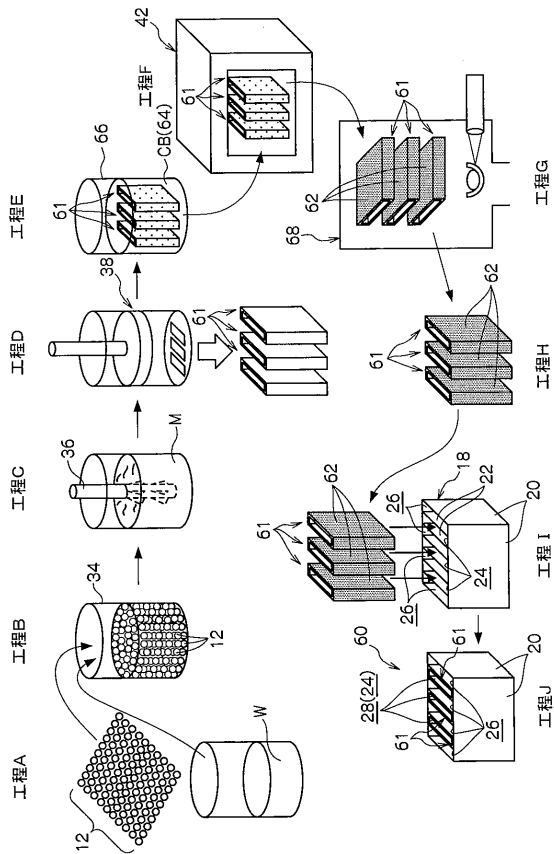
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 三井 宏之  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 福嶋 喜章  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 若山 博昭  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 布施 卓哉  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 三枝 弘  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

審査官 高 藤 啓

- (56)参考文献 特開2009-133588(JP,A)  
特開2005-172342(JP,A)  
特開2008-111608(JP,A)  
特開2007-127305(JP,A)  
特開2009-198146(JP,A)  
特開2004-189999(JP,A)  
特開2009-133590(JP,A)  
特開平04-148194(JP,A)  
特開昭58-129193(JP,A)  
特開平11-211371(JP,A)  
特開2006-097000(JP,A)  
特開2006-097001(JP,A)  
特開昭55-165496(JP,A)  
米国特許出願公開第2007/0029064(US,A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F28D 20/00  
C09K 5/16