

車載用蓄熱材内包マイクロカプセルの製造に関する研究

86706 菅谷 宏樹

指導教員 大宮司 啓文 准教授

In internal combustion engine vehicles, most of the fuel energy is dissipated to the atmosphere as thermal energy. In order to improve the fuel efficiency, a thermal storage system to reuse the dissipated energy was proposed. During engine operation, phase change materials (PCMs) store a part of the exhaust heat, which could be used for warming lubricant oil when the engine restarts. For this purpose, melamine-formaldehyde microcapsules containing two different types of paraffins as PCMs were fabricated and the heating/cooling curves of the microcapsules were measured. The measured curves had multiple peaks at the cooling rates of 1 and 2 K/min in the case of a lower melting point paraffin wax. Furthermore, hollow silica microcapsules were fabricated to use them as containers of hydrophilic PCMs. The average pore radius of silica shell was about 6 nm and the radius of silica capsules could be reduced by increasing the stirring rate of the water-in-oil emulsion.

Key words: Microcapsule, Phase Change Material, paraffin, thermal storage, erythritol, mesoporous silica

1 緒言

冬季や寒冷地において、自動車エンジンの初期暖機に多くのガソリンが使われてしまっている。エンジンオイルは低温では粘度が高いため、オイルを加熱して粘度を低下させ、エンジンの内部摩擦を低減する必要があるためである。このエンジンオイルの加熱には、エンジン冷却水が使われているため、始動時にエンジン冷却水を早期に高めることが、運転効率の向上につながる。エンジン暖機の効率向上について、真空断熱法による蓄熱タンクを用いて走行時の高温の冷却水を蓄え、この温水を用いて段記する方法が開発された¹⁾。そこで、蓄熱タンクに潜熱の大きい蓄熱物質すなわち相変化材料 (Phase Change Material、以下 PCM) を蓄えることにより、エンジン冷却水の加熱性能を更に高めることを考えた。潜熱蓄熱材料には、有機物系は固相固着の問題が、水和塩系は低次の水和塩からの凝固による過冷却が、糖系には酸化による経時劣化の問題がある。車載蓄熱システムにおいては小型で急速な吸放熱が求められる。固相固着による伝熱の悪化を避け、蓄熱材の構造安定性の確保も考慮しカプセル型蓄熱方式、その中で小型装置で管内流動が可能な蓄熱材内包マイクロカプセルに着目した。本研究では、第 2 章で車載蓄熱システムの主要パラメータについて糖系エリスリトールを用いたシステムで計算することにより、潜熱量や装置の性能、運転方法といった条件のシステムへの影響、第 3 章では、パラフィン内包マイクロカプセルを試作し、DSC 測定による加熱冷却性能の検討、第 4 章では、水溶性蓄熱物質の内包が期待される中空シリカマイクロカプセルの製作について、界面重合法を用いた先行研究²⁾の方法において W/O/W 分散系を改善し、カプセルの特徴に与える影響を調べることを目的とする。

2 車載蓄熱システムの成立性検討

2.1 システムモデル

Fig. 1 に示す蓄熱システムは、1. 蓄熱過程、2. 熱損失過程、3. 放熱過程の 3 つの運転モードよりなる。1 の蓄熱過程は、自動車走行時 (市街地走行・高速走行) の排熱を熱入力 Q_{in} として理想的な熱交換器を通して伝熱媒体であるオイルを加熱する。加熱されたオイルから熱交換器 1 を介して蓄熱物質に熱が伝わり、蓄熱物質封入タンク内

に蓄熱する。熱損失過程は、自動車停止時に、蓄熱タンクの壁やオイルの配管を通して熱がタンクから周囲に伝わる過程である。放熱過程は、自動車始動時に、熱交換器 2 を介して蓄熱タンクから冷却剤に熱が伝わる。それに加え、排熱を理想的な熱交換器を介して冷却剤に熱入力 Q_{in} を行う。

2.2 支配方程式

ここでは放熱過程について支配方程式を述べる。PCM が融点温度より高いとき、PCM と LLC の間の熱交換は、

$$\text{PCM: } T > T_{mt} \quad -A\alpha(T-U) = m_e c_l \dot{T}$$

$$\text{LLC: } \dot{Q}_{in} + A\alpha(T-U) = m_c c_c \dot{T}$$

を満たす。相変化蓄熱材 PCM の温度を T 、伝熱媒体 OIL の温度を U とし、 T_{mt} は蓄熱物質の融点、 A は熱交換面積、 α は熱交換器 2 の熱伝達率を表す。各過程において PCM の温度と融点の大小に場合分けして支配方程式を立て、PCM と LLC の温度変化を計算した。LLC には $t=t_{lag}$ (ここでは 30 s で固定) で降エンジンからの排熱 Q_{in}' が入力され昇温を補助する。

2.3 結果と考察

(1) 熱伝達率の影響

Fig. 2 に示すように、たとえば LLC 目標昇温温度が 60 °C の場合、その到達時刻に大きな差が出る。熱入力開始時刻前に PCM の放熱を完了させたい場合、熱交換器の性能は重要になる。いっぽう熱入力開始されてしばらく時間が経過すると、熱伝達率によらず最終 ($t=120$ s) 温度はほぼ同じになる。

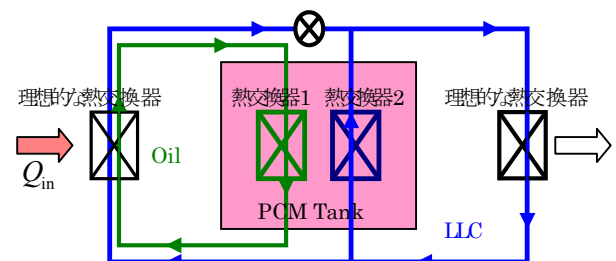


Fig. 1 Schematic model of thermal storage system

(2) 初期潜熱蓄熱量の影響

Fig. 3 に一例を示す。潜熱蓄熱量は、熱入力開始時刻、および最終時刻において LLC 温度に大きな影響を与える。熱損失過程を経ても潜熱蓄熱が維持できていれば昇温性能が良くなる。

(3) 蓄熱材体積およびそれに伴うタンク表面積の影響

Fig. 4 は蓄熱材体積 4 L、タンク表面積 $S=0.2 \text{ m}^2$ の条件に対し、タンクを変えず蓄熱材を 2 L に変えたとき、および蓄熱材を体積を 2 L としてタンクを相似形と仮定して縮小し表面積を小さくした場合 ($S=0.126 \text{ m}^2$) に、同じ蓄熱過程のもと熱損失過程を考慮して計算した例である。

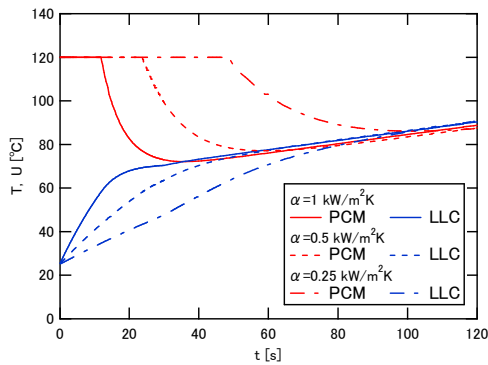


Fig. 2 Temperature changes of PCM and coolant at heat release process in the case of various heat transfer coefficient

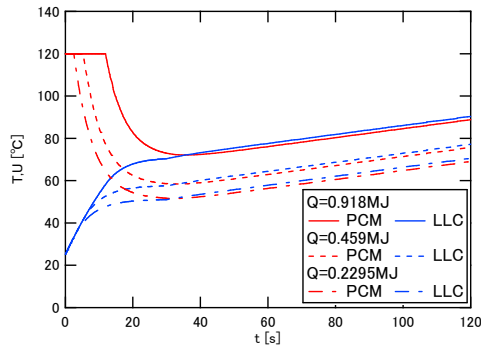


Fig. 3 Temperature changes of PCM and coolant at heat release process in the case of various initial latent thermal storage

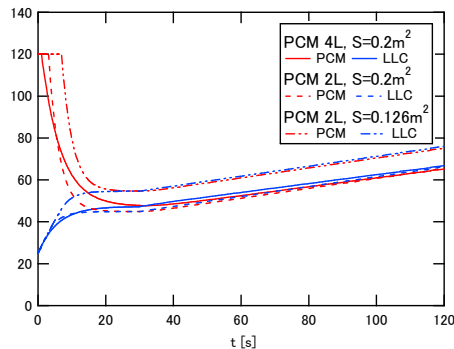


Fig. 4 Temperature changes of PCM and coolant at heat release process in the case of various volume of PCM and surface area of thermal storage tank

放熱過程開始時の初期潜熱蓄熱量が昇温に効いており、熱損失過程を考慮すると、蓄熱材の体積を増やしてかわりに表面積を増大させることは必ずしも適切ではない。

3 パラフィン内包マイクロカプセルの熱的挙動

3.1 概要

芯物質にパラフィン類（融解潜熱 $150 \sim 250 \text{ kJ/kg}$ ）を用いたマイクロカプセルは、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂を用いて in situ 重合法で作製できる。これを用いて、相変化温度近辺における熱的挙動を調べた。

3.2 実験手順

Fig. 5 にパラフィンカプセル作製フローチャートを示す。パラフィンを乳化分散させる過程、メラミン-ホルムアルデヒドプレポリマーを作製する過程、パラフィン滴界面でカプセル膜を生成する過程を示す。作製手順は三菱製紙の特許²⁾を参考にしている。使用したパラフィンは融点が $50 \sim 52^\circ\text{C}$ 、 $58 \sim 60^\circ\text{C}$ の 2 種類である。

3.3 結果と考察

(1) 表面写真

Fig. 6 に示すように、酸性下、油滴界面でのメラミン-ホルムアルデヒド樹脂の合成により、パラフィン内包マイクロカプセルが作製できた。酸性下、 70°C 、パラフィン融解条件の合成では滑らかな樹脂が合成されたと考えられ、その後パラフィンの凝固、カプセル乾燥過程においてパラフィンの体積が減少し、カプセルにくぼみや樹脂のシワが生じた。

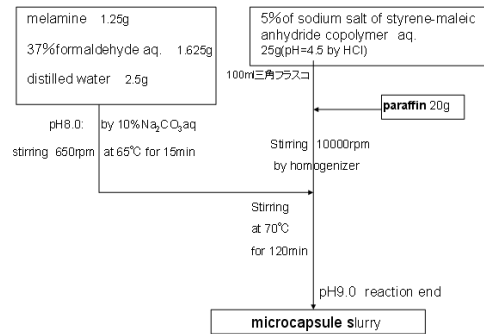


Fig. 5 Schematic flow chart for PCM microcapsule fabrication using paraffin as PCM

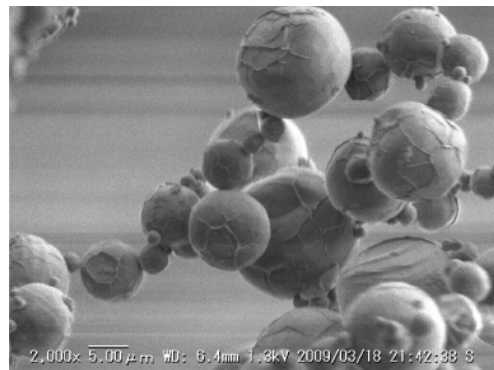


Fig. 6 SEM image of paraffin microcapsules (mp. $58 \sim 60^\circ\text{C}$)

(2) 熱特性：DSC 曲線

DSC（示差走査熱量測定）は、一般に測定試料と基準物質を一定の速さで加熱（冷却）し、測定試料と基準物質との間の熱量の差を計測することで、融点やガラス転移点などを測定する熱分析の手法である。

Fig. 7 に融点 50-52 °C のパラフィンの DSC 曲線、Fig. 8 に融点 50-52 °C のパラフィンで作製したカプセルの DSC 曲線を示す。DSC による熱的挙動の測定では、5K/min と速度を速めると昇温・降温にカプセル化による時間遅れが発生すること、43 °C 付近に回転相転移と考えられる吸放熱ピークの増加³⁾が見られた。融解・凝固開始温度に関してはほとんど差は見られなかった。

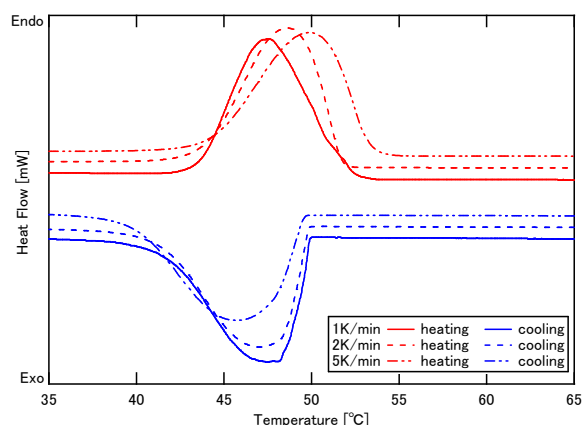


Fig. 7 DSC Curves of paraffin (mp. 50–52 °C)

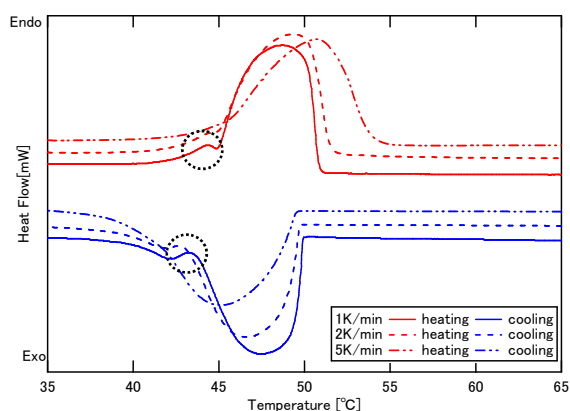


Fig. 8 DSC Curves of encapsulated paraffin (mp. 50–52 °C)

4 W/O/W 界面重合法による中空シリカマイクロカプセルの製作

4.1 概要

中空シリカマイクロカプセルの従来の方法は、固体の芯物質粒子表面を改質し、表面でシリカを合成するものが多かった。今回の実験では、W/O/W 界面重合法による中空シリカマイクロカプセルの合成法⁴⁾に注目し、W/O 分散液を沈殿剤溶液に注ぐ方法から、W/O 分散液に沈殿剤を注ぐ方法に変更してカプセル化を行った。

4.2 実験手順

以下に実験手順、Fig. 9 に製作のモデル図を示す。

- 1) 4 M ケイ酸ナトリウム水溶液を 18 ml 取る[Water Phase-1]。
- 2) 19.9 g 炭酸水素アンモニウム粉末と純水 125 ml で 2 M 炭酸アンモニウム水溶液を調製する[Water Phase-2]。
- 3) 親油性界面活性剤 Tween80 を 0.5 g、Span80 を 0.25 g、n-ヘキサン 36 ml (23.57 g) を 200 ml 三角フラスコに入れ、常温で攪拌し混合する。[Oil Phase]
- 4) ケイ酸ナトリウム水溶液 18 ml を 3) で調整した油相フラスコに注ぎ、常温で 8200 rpm で 1 分間攪拌し、Water-in-Oil emulsion、W/O 系を作成する。なお、体積比 W:O=1:2 で混合している。
- 5) 4) で作成した W/O エマルジョン攪拌溶液を 8200 rpm で攪拌させたまま、そこに炭酸アンモニウム水溶液を注ぎ常温で 3 分間攪拌を続ける。
- 6) 3 分間の攪拌後、攪拌速度を 500 rpm にして常温でエイジングを行う。
- 7) 精製した白色固体を純水で 3 回、メタノールで 1 回洗浄する。なお、メタノール洗浄は Tween80、Span80 の除去が目的である。
- 8) 得られた白色粉末を 100°C で 12 時間乾燥させる。カプセル径は顕微鏡画像の画像解析によって測定した。

4.3 結果および考察

(1) 顕微鏡観察

Fig. 10 に示すように、得られた白色固体のほぼ全てが完全な球形および半球形、またはその欠片の形をしており、界面でのシリカ重合が良好に進行した。

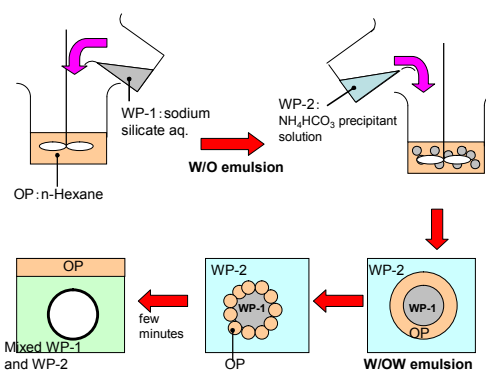


Fig. 9 Schematic of fabrication of hollow silica microcapsules by W/O/W interfacial reaction

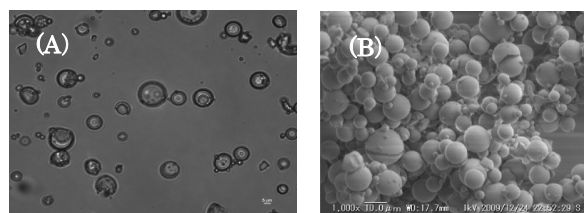


Fig. 10 (A) Optical and (B) SEM images of hollow silica microcapsules

(2) 外径分布

Fig. 11 に SEM 観察画像より得られたカプセル外径の分布を示す。平均径は $6.91 \mu\text{m}$ と先行研究⁴⁾の $12.5 \mu\text{m}$ に比べ 40%以上小さく、上記の連続攪拌方法によって平均径を小さくすることが可能である。

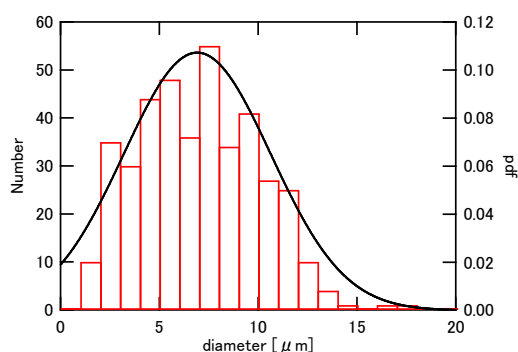


Fig. 11 Particle size distribution of silica microcapsules

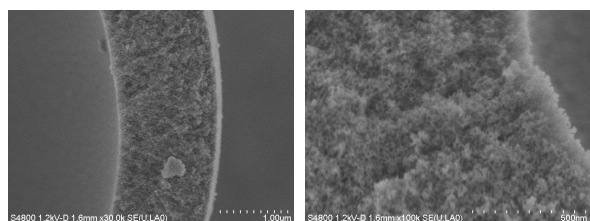


Fig. 12 SEM images of cross section of hollow silica microcapsules

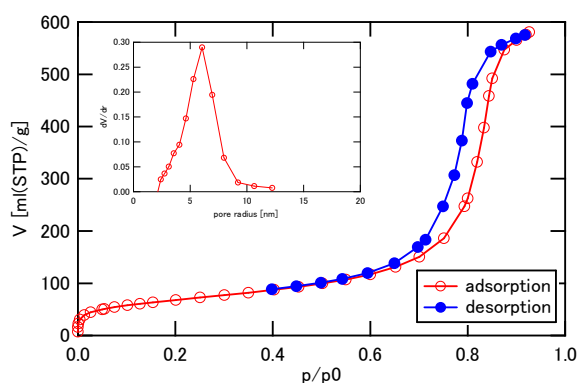


Fig. 13 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of a silica microcapsule and Pore size distribution calculated by BJH method

(3) 細孔分布

Fig. 12 は、力を加えて破断させたカプセルの断面を高率で観察したものである。断面、および表面で細孔構造のような構造が見られる。(B) からは、カプセルの内壁表面がナノレベルの凹凸を持っていることが確認できる。Fig. 13 は中空シリカマイクロカプセルの窒素吸着 (77 K) の吸着等温線である。この結果より、カプセル表面にメソ細孔構造があることが確認され、BJH 法により細孔容積は $900 \text{ mm}^3/\text{g}$ を超え、比表面積は $293 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔半径は 6.06 nm と推算された。Fig. 14 が BJH 法により算

出された細孔の面積分布の結果である。横軸を細孔半径、縦軸は細孔の面積である。細孔半径が $2\text{--}10 \text{ nm}$ の範囲で分布していることがわかる。

(4) ケイ酸ナトリウム濃度によるサイズコントロール

Fig. 14 に攪拌速度 15800 rpm 条件下 2 M 、 4 M 、 6 M の各濃度のケイ酸ナトリウム水溶液作成したカプセルの外形分布を確率密度変数で示す。濃度を小さくすることにより均一なカプセルが得られた。

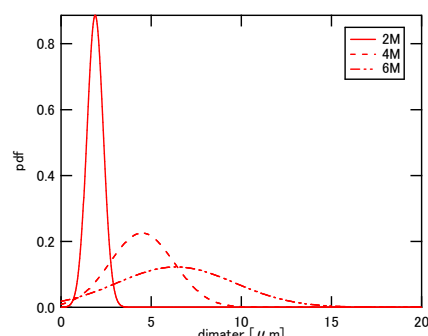


Fig. 14 Particle size distribution of silica microcapsules in the cases of various concentration of sodium silicate

5 結言

(1) エリスリトールを蓄熱材とした車載蓄熱システム

熱損失過程における熱損失を考える場合、放熱過程に入るまで潜熱蓄熱量を維持することが重要である。また熱入力開始時刻までに LLC 冷却剤の温度をなるべく上昇させることが効果的である。

(2) パラフィン内包蓄熱マイクロカプセルの熱的挙動

パラフィン相変化によりカプセル膜の変形が観察された。融点 $50\text{--}52^\circ\text{C}$ の融解・凝固の過程において吸放熱ピークが増える現象が観測される。 5 K/min まで加熱冷却速度が大きくなると吸放熱反応において温度帯がずれる現象が起こる。この現象は、カプセル化パラフィンの放熱過程で観察される。

(3) 中空シリカマイクロカプセルの製作

W/O 分散系は動的特性を持っており、強い界面活性効果を必要とする。安定な分散を得るために今回は一定速度で高速攪拌を続ける方法を取り、より小さい直径のカプセルを得た。得られたカプセルは滑らかな球形をしており、表面はメソ細孔構造を持ち、表面細孔平均半径は 6.06 nm であった。断面画像からはおよそ $1 \mu\text{m}$ の膜厚があり内部表面から外部表面まで殻に空孔が分布していることが分かった。

文献

- 1) 宮田喜夫, 森川敏夫, 伊藤茂雄, 豊島敬: デンソーテクニカルレビュー, **1998**, 1(10), 88-95.
- 2) 石黒守: **1993**, 特開平 5-163486.
- 3) X.X. Zhang, Y.F. Fan, X.M. Tao and K.L. Yick. *J. Colloid and Interface Sci.* **2005**, 281, 299-306.
- 4) M. Fujiwara, K. Shiokawa, Y. Tanaka and Y. Nakamura. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 420-5426.