

東京大学大学院新領域創成科学研究科

人間環境学専攻

修士論文

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

2010 年 2 月 16 日提出

指導教員 大宮司 啓文 准教授

学生証番号 086706

菅谷 宏樹

第1章	序論 .....	3
1.1	研究背景.....	3
1.1.1	潜熱蓄熱システム .....	4
1.1.2	中低温排熱の利用 .....	8
1.1.3	マイクロカプセル .....	9
1.1.4	蓄熱マイクロカプセル.....	12
1.1.5	中空シリカマイクロカプセル.....	16
1.2	目的 .....	19
第2章	車載蓄熱システム.....	20
2.1	システム成立性計算概要 .....	20
2.2	蓄熱過程.....	23
2.2.1	支配方程式.....	23
2.2.2	解析解 .....	23
2.2.3	計算方法.....	27
2.2.4	計算結果.....	27
2.3	熱損失過程 .....	29
2.3.1	支配方程式.....	29
2.3.2	解析解 .....	29
2.3.3	計算結果.....	30
2.4	放熱過程.....	31
2.4.1	支配方程式.....	31
2.4.2	解析解 .....	31
2.4.3	計算方法.....	31
2.4.4	計算結果.....	32
2.5	考察 .....	35
2.6	結論 .....	36
第3章	パラフィン内包マイクロカプセルの熱的挙動.....	37
3.1	パラフィン内包メラミン・ホルムアルデヒドマイクロカプセルの製作.....	37
3.2	実験方法.....	37
3.2.1	試薬.....	37
3.2.2	実験装置.....	37
3.2.3	実験手順.....	38
3.3	実験結果.....	41
3.3.1	製作結果.....	41
3.3.2	パラフィンカプセルの熱特性.....	44
3.4	考察 .....	47

第4章	中空シリカマイクロカプセル .....	48
4.1	実験の概要 .....	48
4.2	実験方法.....	48
4.2.1	試薬および装置.....	48
4.2.2	実験手順.....	48
4.2.3	対実験手順.....	51
4.3	実験結果.....	52
4.3.1	カプセル画像（光学顕微鏡明視野画像，SEM 画像） .....	52
4.3.2	カプセル外径の分布 .....	55
4.3.3	細孔分布.....	56
4.3.4	ケイ酸ナトリウム水溶液濃度の影響.....	59
4.4	考察 .....	61
4.4.1	カプセル表面画像.....	61
4.4.2	カプセル外形分布 .....	61
4.4.3	細孔径分布 .....	61
第5章	結論 .....	63

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

現在の CO<sub>2</sub> 総排出量に対する運輸部門の排出割合は依然として高く、エネルギー消費全体の 23.3% (2007 年度) を占めており、そのうち車やバス等の旅客部門のエネルギー消費量が運輸部門全体の 61% を占めている<sup>1)</sup>。自動車のエネルギー効率を高め、燃料消費量を低減する技術開発が行われている。現在の自動車の熱収支をみると、排気量 2 リッタークラスの乗用車のエネルギー収支について、車両の走行に使われる有効仕事 (車両慣性、車両走行抵抗、駆動系損失) は投入エネルギーのわずか 21% であり、アイドル時の燃料消費として約 12%、エンジン内部のメカニカルな摩擦損失で約 12%、スロットルバルブによるポンピング損失で約 5% の燃料エネルギーが損失されている。残りの約 50% のエネルギーは廃熱として排気や冷却水に捨てられる<sup>2)</sup>。これらの無駄を減らしていくことが燃費向上の糸口となる。トヨタ自動車株式会社の開発したトヨタハイブリッドシステム (THS) は、内燃機関と電気モータを使った 2 つの動力源を持つ、乗用車用パワートレインである。THS を搭載したプリウスは、主に次の 4 つの燃費向上の対策が施された<sup>3)</sup>。すなわち、(1) エンジン単体の効率化 (アトキンソンサイクルの採用、クール EGR システムなど)、(2) エンジン運転域の改善、(3) 車両停止時及び走行時のエンジン停止、(4) 制御エネルギーの回収、再利用、である。これらの対策の採用により、トヨタ自動車のプリウスは概ね従来車比 2 倍の燃費向上を達成した。アトキンソンサイクルを採用したエンジンは高膨張比のため、効率がよい代わりに排熱が少ない車である。またクール EGR システムは、排気ガスを EGR クーラーで冷却し、その後吸気経路に再循環させることでポンピング損失やエンジン冷却損失を低減し、排気温度を下げることによって全域理論空燃比を実現して燃費向上とエミッション低減に貢献している<sup>4)</sup>。これら排熱の低下によって、冬季や寒冷地においてエンジンの初期暖機に専用のヒータを搭載し、多くのガソリンが使われる。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。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おり、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を目的として、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、この温水を用いて暖機する方法が開発された<sup>5)</sup>。この蓄熱タンクに潜熱の大きい蓄熱物質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。以下に車載用蓄熱システムの要素技術の現状を述べる。



### 1.1.1 潜熱蓄熱システム

廃棄物処理施設やバイオマス発電施設など熱を利用する工場において発生する余剰エネルギー（廃熱）は、近隣に需要がない限り十分に利用されることがないままに捨てられている。これは熱エネルギーを蓄積し輸送する場合にロスが大きいためである。また廃熱を供給する熱源のエネルギーの質や量、さらには需要と供給の時間帯、空間的な、二次利用の需要に対しミスマッチであることも、廃熱の利用を困難にしている。

このような熱供給と熱需要の時間帯のミスマッチを解決する手段として、熱エネルギーを一定時間蓄え、任意の時間に放出する「蓄熱システム」が考案されている。

一般に蓄熱システムは、建物のコンクリートに蓄熱する躯体蓄熱や地中の土に蓄熱する地中蓄熱といった高比熱の材料を冷却・加熱して熱を蓄える顕熱蓄熱法と、物質が融解凝固する相変化時に発する熱を利用した潜熱蓄熱法に分けられる。

従来の（潜熱）蓄熱システムの典型的な例は、夜間（22 時～8 時）の割安な電力を利用して電気式ヒートポンプ（EHP）で冷房用の氷や冷水を、給湯・暖房用の温水を作り、蓄熱槽に蓄え、昼間の空調に利用するシステムである。これら氷蓄熱・水蓄熱はビルや事業所といった大規模空調システムで実用化されている。1985 年に日本に技術導入された STL 蓄熱システム（三菱油化エンジニアリング株式会社など）は、直径約 70 ミリの樹脂製製氷カプセルを数千個用いた大規模システムである。

近年の氷蓄熱システムは、シャーベット状の氷水を用いて配管内を圧送させたり（新菱冷熱工業）、スラリーアイス（50-150  $\mu\text{m}$  の氷晶と水、あるいはブライン（不凍液）との混合物でシャーベット状の氷）を用いてで冷媒と氷の伝熱面積を大きくして放熱特性を高めたもの（サンウェル・ジャパン）などが開発されている。空調用途の蓄熱システムで使われる相変化蓄熱材（Phase Change Material）は、冷暖房熱源温度、すなわち冷房では 0~10  $^{\circ}\text{C}$  付近、暖房では 40~50  $^{\circ}\text{C}$  付近で固液相変化する物質が使われる。JFE スチールは、「水和物スラリー蓄熱システムによる大規模施設の空調」の中で冷水とほぼ同じ温度域で潜熱蓄熱することにより冷水の 2 倍程度の熱を蓄熱できる、水和剤 TBAB（臭化テトラ n ブチルアンモニウム）水溶液中で潜熱を持った水和物の 10~100  $\mu\text{m}$  の結晶を生成させ、蓄熱システムに利用する方法を開発した。直径数十ミリのこのように、従来の蓄熱システムは電力平準化の側面が大きく、排熱の二次利用のための蓄熱システムは実用化の例が乏しい。

本研究で扱う車載蓄熱システムは、走行時の蓄熱が数分間、コールドスタート時の放熱が 2 分間といった極めて短時間に蓄熱放熱を完了させる小規模なシステムである。このような放熱時間に制約があるシステムでは、温度差を利用した放熱では、高温側（熱出力側）と低温側（熱入力側）の温度差が単位時間当たりの放熱量に 1 次の係数で効いてくる。このため、一定温度（融点）を持続させつつ放熱を続ける潜熱蓄熱システムの実現が短時間で多くの熱量を放出させる鍵になる。主な蓄熱システムとその蓄熱材の例を Table 1.1 に、主な潜熱蓄熱材料の蓄熱密度を Fig. 1.1 に示す。

Table1.1 Cases of Thermal storage system and major heat storage materials<sup>6)</sup>

顕熱型	液体) 水, ブライン, 熱媒油, 熔融塩 固体) 石, 砂, 土壌, 煉瓦, 金属
潜熱型	水和塩, パラフィンワックス, 脂肪酸, 氷 硝酸塩, 水酸化物, ポリエチレン, 多価アルコール
濃度差型	臭化リチウム／水系吸収式 シリカゲル・ゼオライト／水系吸着式
化学型	水和反応, 水酸化物・アンモニア物の熱分解反応 金属酸化物, 気体包接形水和物
その他	光異性化, バイオマス型

潜熱蓄熱は固相生成の方法により Fig. 1.1 に示すような方式に分類される<sup>7)</sup>.

固相生成面と作動媒体との間に熱交換のための隔壁から固相を付着・成長させる隔壁式と、作動流体と PCM との間に隔壁が存在しない直接接触式、さらに隔壁式は伝熱面へ固相が付着する固相付着型、壁面に直接生成固相を付着させず固相を連続的に生成させる比固相型に分けられる。また、生成固相の特性から、隔壁・固相非付着型および直接接触型をダイナミック型といい、通常、流動性のあるスラリー状の固液混合物を生成させる。これら両方式を折衷様式として隔壁への付着を間欠的に、機械的な書き取りを行うハーベストタイプがある。一般にスタティック型では固相自身の低い熱伝導率性により熱抵抗層を形成するため、固相の成長とともに伝熱性能が低下するのに対し、ダイナミック型では良好な伝熱が行われる。隔壁・付着型では、比較的小型の円柱、球殻などの形状を持つカプセル容器内に PCM を封入し、そのよう危害へ基部を作動媒体が流れ熱交換を行うとともにカプセル内では固液相変化が進行する。氷蓄熱では作動媒体としての水の流動を可能とする目的で、カプセルの代わりに連続的なチューブを用い、チューブ内の水を PCM として相変化させる（配管内製氷）。潜熱蓄熱容器内の熱交換チューブ外側に PCM が封入され、その中にチューブ状の熱交換器が設置される形式をシェル・チューブ型、あるいは氷蓄熱においてはアイスオンコイル方式（配管外製氷）と呼ばれる。隔壁・固相非付着型の例として、リキッドアイスと呼ばれる不凍液などの物質を、伝熱面への氷付着を防ぎながら連続的に微粒な氷を生成させる方法<sup>8)</sup>や過冷却水を生成したのち蓄熱容器内で過冷却を解消させ連続的に氷を精製させる方式<sup>9)</sup>などがある。最近は流動性を有する分散固相を用いるスラリーを搬送方式に関する基礎及び実用のための研究が活発である<sup>7)</sup>。直接接触式では潜熱性能が高い反面、生成固相の固着など実用に際しての技術的な問題も多い。Fig. 1.2<sup>10) ~ 12)</sup>に示した潜熱蓄熱材料においても、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（1.1.3に後述）、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を考えることにした。さらに狭い流路を通過でき、伝熱面積の大きいマイクロカプセル方式を採用した蓄熱システムを目指した。1.1.3 に一般的なマイクロカプセルの製造方法、1.1.4 に蓄熱物質内包マイクロカプセルの現状を述べる。

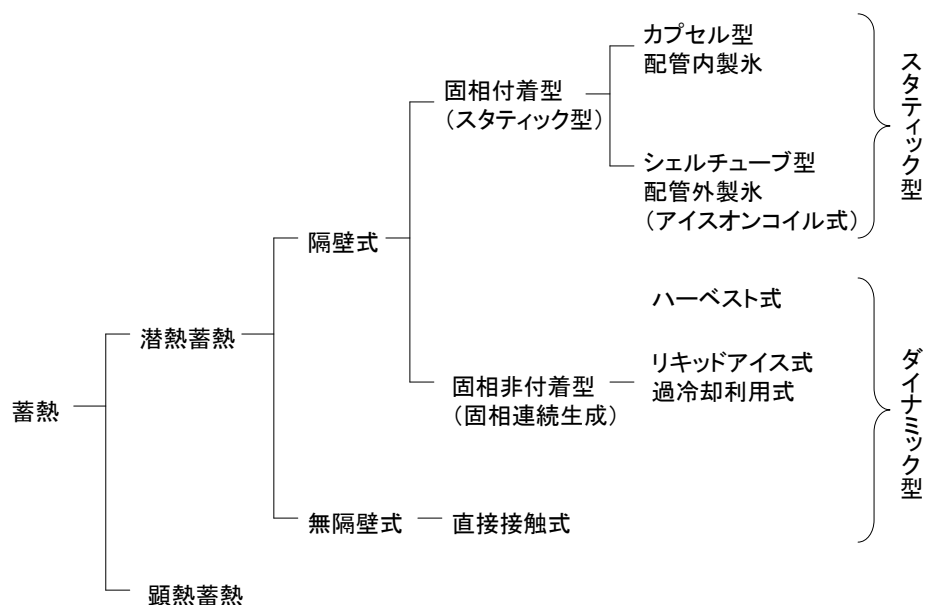


Fig. 1.1 潜熱蓄熱方式の例<sup>7)</sup>

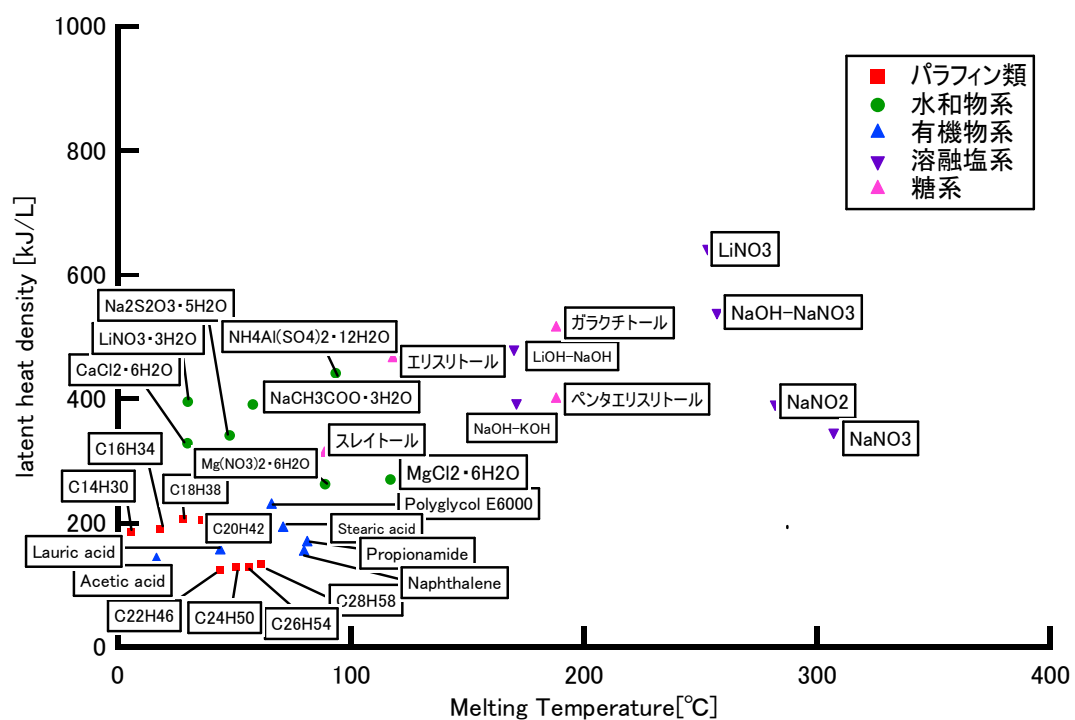


Fig. 1.2 latent heat density of major PCMs<sup>1 0) ~ 1 3)</sup>

### 1.1.2 中低温排熱の利用

廃棄物処理施設などから出る高温の排熱（400 °C以上）は過熱蒸気として発電に用いるなど二次利用の例があるが，200 °C以下の中低温排熱は工場での再利用が進まず，そのまま廃棄されている場合が多い．「直接接触潜熱蓄熱技術を用いた熱輸送システムの開発」（神戸製鋼，神鋼環境ソリューション共同）では，これら中低温排熱をエリスリトール（融点119 °C，融解熱340 kJ/kg）を用いて潜熱蓄熱を行い，エリスリトール400 kgを格納した小型搬送用蓄熱カセットをトラックで熱需要側に輸送し，温熱を回収する試験を行った．

200 °C以下の中低温排熱は一部のガス給湯器，石油ファンヒーターなどの家庭用熱機器で再利用され機器の熱効率の向上が実現されているが，本研究のように加熱を目的として時間スケールが異なる蓄放熱システムは，自動車独自のシステムである．

自動車における排熱の再利用の例として，前述の通り，トヨタ自動車のハイブリッドカープリウスに搭載された自動車用エンジン冷却水の蓄熱システム<sup>5)</sup>がある．これは走行時に温かいエンジン冷却水を真空タンク内に蓄えておき，エンジン始動時に効率よく熱を供給しすばやく最適温度まで上昇させるものである．自動車のエンジンは始動時の冷えた状態では通常走行時（高温時）と比べエンジン特性が低くなる．このシステムでは走行時の温かいエンジン冷却水（約90 °C）を真空タンク内に蓄えておき，エンジン再始動時には真空タンク内の保存された冷却水をエンジンに効率よく供給することですばやく最適温度に上昇させてエンジン潤滑油の粘性を低下させてエンジン内部摩擦を低減し，結果エンジン特性を高める．アトキンソン・サイクル（圧縮比より膨張比が大きい）エンジンを搭載し排熱量の少ないプリウスでは，エンジン始動時の排熱で冷却水温度を急速に上げるのが不利なためである．

本研究では，走行時の排熱（150 °C～200 °C）をオイルを通じて回収し，100 °C付近に融点を持つ相変化蓄熱材に蓄熱し，エンジン始動時の冷却水加熱に利用することにより，放熱性能の高い蓄熱システムの提案に対し，システム成立性の検討を計算によって行った．蓄熱物質はFig. 1.1 より糖アルコール類であるエリスリトールを選んだ．これは自動車の排熱を利用するのに適当な融点を持ち，かつ潜熱蓄熱量が高いためである．

### 1.1.3 マイクロカプセル

マイクロカプセルとは、大きさが1マイクロメートル～1ミリメートルまでのマイクロオーダーの微小容器のことである。内容物である芯物質（コア材）とそれを包む容器（シェル材）とからなる。容器は膜物質または壁物質とよばれる。

マイクロカプセルの機能には以下のようなものがある。芯物質を膜物質で包み込むことによって外部環境から保護する役割がある。外部刺激によって芯物質が溶解や変質するような場合に、シェルで隔離し保護する。また、膜物質によって芯物質を徐放（コントロールリリース）する役割を持っている。カプセルに刺激を与えて瞬時に破壊して芯物質を取り出したり、膜物質が溶解することにより芯物質を一気に放出したり（医薬品など）、微孔を持った膜物質を用いることで、長時間にわたって芯物質をリリースすることが可能になる<sup>14)</sup>。

気体や液体の芯物質をマイクロカプセル化することにより固体微粒子として扱うことが可能になる。これにより芯物質の操作性が大きく向上する場合がある。

これらの機能を付加させたマイクロカプセルは、化粧品、医薬品、染料、香料、農薬などを芯物質とするものが幅広く実用化されている。

マイクロカプセルの調製法は、シェルの作り方により大きく3つの方法に分類することができる<sup>14)</sup>

- (i) 化学的製法
- (ii) 物理化学的方法
- (iii) 機械的方法

化学的製法とは、高分子重合反応を芯物質の表面で起こし膜を作る製法で、界面重合法や *in situ* 重合法が考案されている。

物理化学的な製法では、膜物質となる高分子を界面活性の形として芯物質表面に付着させるプロセスが基本となっており、コアセルベーション法や界面沈殿法が考えられている。

機械的製法は、主に物理的なエネルギーを与えることで芯物質表面に膜物質を付着させて作る方法である。スプレードライ法やヘテロ凝集法などが考案されている。

以下に代表的なマイクロカプセルの製法を示す。

界面重合法によるマイクロカプセル化のモデルを Fig1.2 に示す。まず芯物質となる液相（油相）を分散液滴とし、これと相溶性のない液相（水相）を連続相として、激しく攪拌することによりエマルジョン系（O/W 系）を作成する。芯物質となる油相にはあらかじめ油性モノマーAを溶解させてある。その後、連続相（水相）に水性モノマーBを添加することで、水相と油滴の界面でモノマーAとモノマーBの重合が開始され、油滴を覆うようにマイクロカプセルシェルが形成される。系の pH を高めることによって重合を開始させる方法もある<sup>14)</sup>

*in situ* 重合法は、界面重合法と同じく芯物質の界面で重合反応を起こす方法であるが、モノマーを連続相からのみ供給する点が界面重合法と異なる。*in situ* 重合法には尿素-ホ

ルマリン樹脂やメラミンホルマリン樹脂がよく用いられ，カーボンレスペーパーなどとして利用されている<sup>14)</sup> 今回の研究で，パラフィン内包カプセルの製作で *in situ* 重合法を用いており後述するが，あらかじめ合成したプレポリマーを芯物質の分散液に滴下し，液滴の表面で重合反応を起こし膜を生成させる．この際バルクの pH は，重合反応において重要である．*in situ* 重合法によるマイクロカプセル化のモデルを Fig. 1.3 に示す．

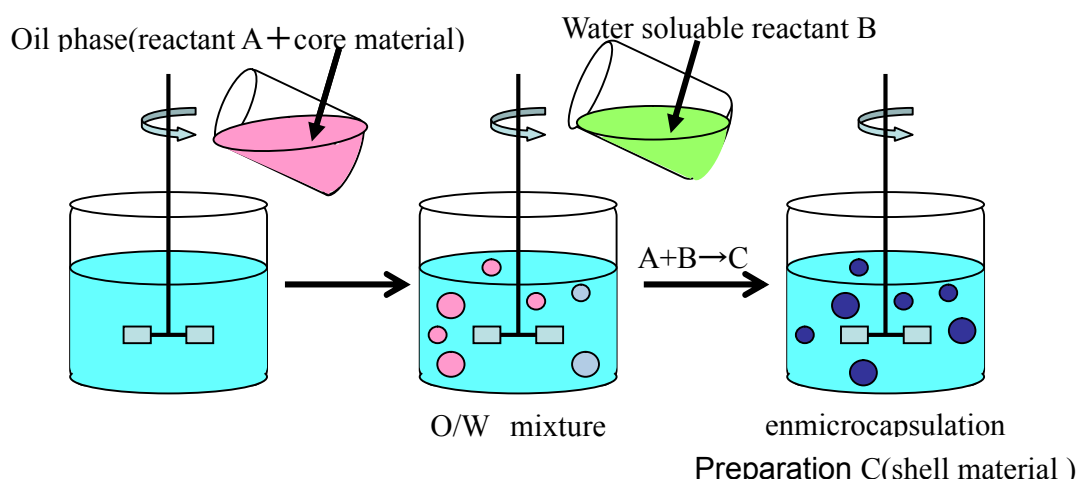


Fig. 1.2 Schematic image of microcapsule fabrication by interfacial reaction

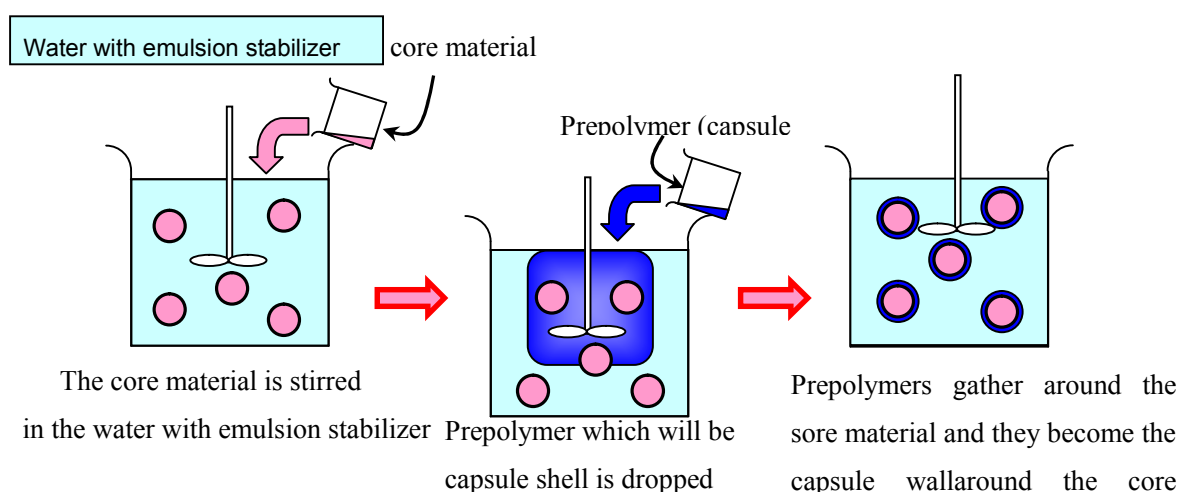


Fig. 1.3 Schematic image of microcapsule fabrication by *in situ* polymerization

物理化学的製法の中で代表的なコアセルベーション法は、ゼラチンとアラビアガムの組み合わせを用いてアメリカの **National Cash Register** 社によってマイクロカプセル化製品としてカーボンレスペーパー（感圧複写紙）を世に出したときに利用された製法である。ポリマー溶液中にあらかじめ相溶性のない芯物質を分散させておき、ポリマー濃度や温度、pH などのパラメータをコアセルベーション（相分離）が起こる領域の間に調製すると、コアセルベーション滴が生成して芯物質粒子の表面に集まり、カプセル膜を形成する。

液中乾燥法では、まずシェル材を溶解した有機相を分散相、これと相溶性のない液相（水相）を連続相中にエマルジョン系を作成する。その後、シェル材を溶解している溶媒を減圧下で昇温して蒸発除去することにより、溶解しているシェル材が析出し、芯物質をマイクロカプセル化する。液中乾燥法においては低沸点で水と混和せず、低極性な有機溶媒の選択が特に重要である。液中乾燥法は、使用できる膜物質及び溶媒は制限されるが、マイクロカプセル化の製法の中でもっとも簡便な方法の一つである。

機械的製法のひとつスプレードライ法は、芯物質をシェル材を溶解した溶液中に分散させ、この分散系をノズルを介して高温気流中に噴霧することにより、シェル材溶液の溶媒を蒸発除去させることに伴いシェル材を析出させて芯材のカプセル化を行う。このスプレードライ法は、カプセル化行程が極めて短いために大量生産が可能であること、乾燥後直ちに製品として利用できること、シェル材の選択肢が広いといったメリットがある。

マイクロカプセル内に微粒子・材料・分子を内包させる方法は主に 2 つある。1 つはマイクロカプセルの合成時に物質を直接内包させる方法であり、もう 1 つは一度合成したマイクロカプセルに殻の細孔を通じて物質を内包させる方法である。前者の直接内包法では、エマルジョン形成時に微粒子等を混入させておき、その周囲に殻を形成させる。架橋構造が複雑で、膜の透過性が小さい高分子樹脂膜のカプセルに物質を内包させる場合はこの方法を用いることになる。しかし、エマルジョン作成時に油中や水中に安定に存在できない物質（水溶性物質や親油性物質、合成時の pH に耐久性の低い物質）は、直接内包が難しい。このような場合は、細孔尾を持つ壁物質を用いてカプセル合成後に細孔を通じて内包させることになる。しかし、内包可能な物質は細孔より小さい物質に限られる。詳しくは 1.1.5 中空シリカマイクロカプセルで述べる。



#### 1.1.4 蓄熱マイクロカプセル

芯物質に相変化蓄熱材 (Phase Change Material, PCM) を用いたマイクロカプセルが提案されている。内包された蓄熱材はカプセルの内部で、融点以下への冷却により凝固を、また融点以上の加熱により融解を繰り返す。

蓄熱材の温度耐性や相変化耐性といった物性に加え、デバイスへの吸着、酸化劣化、脱水等の外部環境による組成変化に耐えるために、カプセルに蓄熱物質を封入する。実際の運用ではカプセルに蓄熱物質を封入し熱交換を行うことで、直接熱交換の場合に比べ応答性が悪くなる。そのため、顕熱輸送より潜熱輸送に重きを置くことになる。

蓄熱材内包カプセルの設計は、蓄熱する温度帯に相変化する、潜熱の大きい物質の選択から始まる。冷暖房空調に用いる場合、前述の通り、0～10℃ (冷房時)、40～50℃ (暖房時) に相変化する物質を使うことになる。繊維製品に練りこんで温度安定性衣服に用いる場合は体温周辺の温度に融点を持つ物質を使う。また、燃焼による排熱を蓄熱する場合では 100℃～200℃ に融点を持つ物質が利用可能である。蓄熱材はその性質上過冷却度が付いてしまう場合があり、その際は融点よりも低い温度にならないと凝固が始まらない。このため、適切な温度で凝固する (放熱する) ように設計する必要がある。

一方、カプセル膜材料の選択では、蓄熱材の相変化による体積変化に耐え、さらにオイルや水などの熱媒体に良好に分散しその流速に耐える強度が第一の条件となる。強度は膜厚により加減をすることが可能であるが、熱伝導率の低い材料で厚い膜を作成することは好ましくない。

蓄熱材料とカプセル膜材料に必要とされる条件は以下のようになる<sup>17)</sup>。

##### 蓄熱材料の条件

1. 適当な融点
2. 潜熱が大きい
3. 熱に対する構造安定性
4. カプセルに封入可能であること
5. 融解凝固の熱特性の再現性・一貫性

##### カプセル膜材料の条件

1. 熱に対する強度
2. 力学的な強度
3. 伝熱性能

蓄熱材の種類は有機物、無機物、脂肪酸、商用品の 4 つのグループに分けられ、それぞれの代表的な物質は、有機物ではパラフィン類や 1-デカノール、無機物では硝酸マンガン 6 水和物や塩化カルシウム 6 水和物やリン酸カリウム 7 水和物など、脂肪酸ではラウリン

酸やパルチミン酸やステアリン酸など、商用品では RT-25 (Rubitherm 社) や STL-27 (塩化カルシウム六水和物, 三菱化学エンジニアリング社) などが挙げられる<sup>16)</sup>。水和塩蓄熱材は, 対象となる多くの系で比調和融解凝固 (包晶反応) をするため, 非調和型の凝固において目的とする塩は低次の水和物と液体の反応から生成されなければならない, 固体中の物質拡散速度の低さ及び固液の密度差から著しい過冷と相分離が発生する。冷暖房を目的とした低温蓄熱材料はこのような性質を有する材料が多い<sup>1)</sup>。蓄熱材内包カプセルは樹脂製や金属製など数ミリから数十ミリの大きさのものからマイクロオーダーのものまで様々なサイズの研究例があるが<sup>17)</sup>, 蓄熱材内包マイクロカプセルの先行研究に限れば, 有機物<sup>18)</sup>や脂肪酸の直接内包マイクロカプセルがほとんどである。

パラフィン類内包マイクロカプセルの研究で報告が多いのは, メラミンホルムアルデヒド樹脂で直接内包化して作成したカプセルである<sup>19) ~ 22)</sup>。メラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルについては, 古くから多くの研究が行われており, 感圧複写紙などに応用されている

メラミン・ホルムアルデヒドがカプセル膜としてよく使われている理由は,

1. 重合反応がすばやく行われる
  2. 汎用性に優れている
  3. 耐熱性, 耐久性に関して丈夫である
- 等が挙げられる。<sup>23)</sup>

Fig. 1.4<sup>23)</sup> は, 液滴界面での重合反応の様子を示した図である。液滴のカルボキシル基 (界面活性剤由来) COOH 基とメチロールメラミンの水素 H 基の間で酸アミド結合し, 一層目が形成される。その後にメチロールミンどうしがエーテル化またはメチレン化することにより樹脂に成長する<sup>24)</sup>。

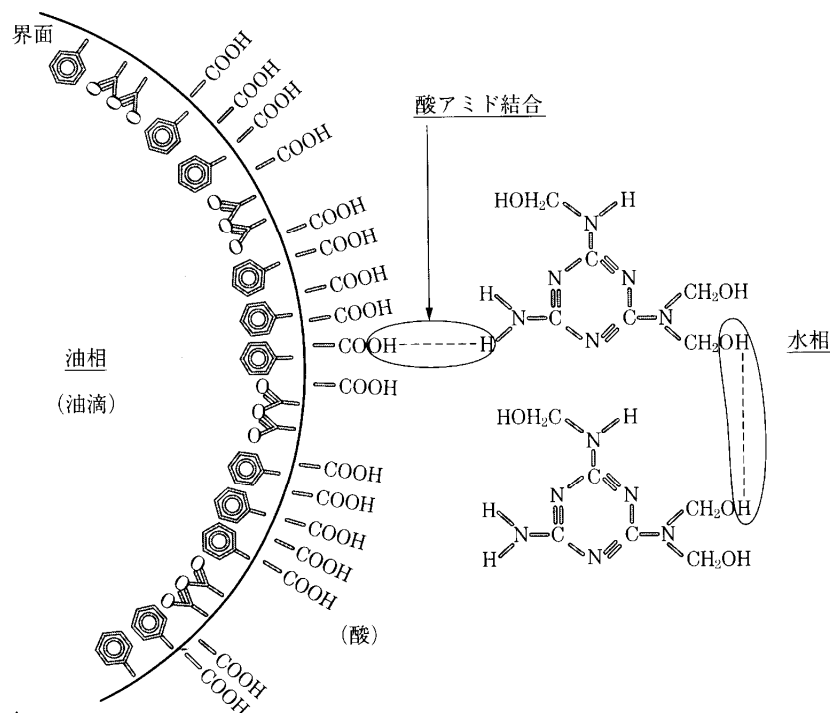


Fig. 1.4 Melamine-formaldehyde reaction at the membrane (microcapsule containing fragrant oil)

また、液体を芯物質に選んだ場合、界面活性効果が固体より弱いため、バルクの状態によっては液滴どうしが合一してしまい、小さなカプセルの形成が困難な場合がある<sup>25)</sup>。

メラミン-ホルムアルデヒド樹脂を膜物質とする PCM 内包マイクロカプセルは、芯物質を直鎖アルカン類を利用したものが多く報告されている。特に多いのは融点  $28^{\circ}\text{C}$  の  $n$ -オクタデカン ( $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ ) である<sup>19) 20) 22)</sup>。攪拌速度や界面活性剤の濃度がカプセルの径に与える影響を調べたもの<sup>19)</sup>、 $300^{\circ}\text{C}$ 以上の熱に対する耐性を測定したもの<sup>20)</sup>や、残余ホルムアルデヒドを除去したもの<sup>22)</sup>、 $\text{C}_{18}\sim\text{C}_{20}$ のアルカン内包マイクロカプセルの過冷却度を調べたもの<sup>11)</sup>の研究の例がある。また、ラウリルアルコールをメラミン-ホルムアルデヒド樹脂でマイクロカプセル化し、膜厚を決定するコア材とシェル材の質量比をパラメータに機械的強度を測定した例もある<sup>18)</sup>。PCM 内包マイクロカプセルの報告は PCM が油滴として水相に良好に分散し、界面で容易に膜が重合できる例が多い。

また、直鎖アルカン、特にパラフィン類内包のマイクロカプセルの製法および使用法に関して数多くの特許が取得されている。パラフィン類は比重が $0.7\sim0.8$ と同温度の水より小さいため、合成したマイクロカプセルも比重が1より小さく、カプセル分散液を静置しておくとマイクロカプセルが上層に浮いてきて最終的に分散液の表面が堅い堆積層になってし

まい再分散が非常に困難になってしまう。この現象を、カプセルサイズを小さく維持して合成することにより解決して良好な分散液を得る技術<sup>2 6)</sup> や、流動やポンプのせん断、熱履歴に対し安定なマイクロカプセルの合成条件として、適切な蓄熱材内包率やサイズを示した例<sup>2 7)</sup>、マイクロカプセルの固形化<sup>2 8)</sup>、反応率がメラミン樹脂より高く残余物質が少ないポリアクリレートカプセル<sup>2 9)</sup> が挙げられる。

マイクロカプセル化された蓄熱物質の吸熱・放熱特性の報告も多くされている。パラフィン類内包マイクロカプセルで観測された過冷却現象に関しては、小さい径でより過冷却度が大きくなるが、これはマイクロカプセル内での核の数が減ることに起因すると述べている例がある。サイズが高度に均一に制御されているカプセルでの吸熱放熱特性の報告例は乏しく、カプセル径が PCM 自身の持つ吸熱・放熱特性、結晶化特性に与える影響に関してはさらなる研究課題、となっている<sup>2 0)</sup>。

一方、商用蓄熱マイクロカプセルの例では、蓄熱材内包カプセルは繊維に練りこむことで温度安定被服材料に実用化されているほか、保冷材・保温材・舗装道路の太陽熱蓄熱利用などが提案されている。しかし、マイクロカプセル分散液を循環させて熱の移動・授受を行うシステムはまだ研究開発段階である。

**Fig. 1.1** に示したように、低温蓄熱材料は主にパラフィン類など有機系材料または無機水和塩が挙げられる。このうち有機系材料は、*in situ* 重合法によるメラミン・ホルムアルデヒドカプセルの製作が容易である。本研究では、従来の研究で用いられているパラフィン類に比べ融点が高いパラフィン（融点 60℃）を内包するマイクロカプセルを試作し、示差走査熱量測定によって相変化熱挙動を調べている。これによって、加熱用途に使うための蓄熱材内包マイクロカプセルの相変化温度を明らかにする。

### 1.1.5 中空シリカマイクロカプセル

芯物質が気体のマイクロカプセルは中空マイクロカプセルと呼ばれる。中実の微粒子に比べて実効密度が低く比表面積が大きいという利点がある。カプセル膜の厚さは直径の1～10%で、壁物質はガラス，酸化セラミックス，混合酸化物，ケイ酸，ポリマー金属など様々なものから構成されている<sup>30)</sup>。

無機物質を壁物質とするマイクロカプセルは，酸化・燃焼の影響が小さいため，有機物を壁物質とするマイクロカプセルに比べ，高温に対して安定である。有機物高分子を壁物質とするマイクロカプセルは，200℃以上で重量低下が起こり300℃以上では樹脂が分解してしまうものがほとんどであるが，無機材料では500℃以上でも安定にカプセルの形状を保つ。シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) を壁物質とする中空マイクロカプセルはこれまで，コア-シェル型の材料を用いて作られてきた。中でも芯物質のポリマーラテックステンプレートとして合成する方法が数多く報告されている<sup>31)～33)</sup>。メソ細孔を持つ中空シリカカプセルは，触媒作用の機能を持たせることができるほか，芯物質を後から含浸することが可能であり，細孔の径などを制御することにより徐放性を持たせることが出来る。Wenjiang Li らは，O/W/O エマルジョンを用いて，メソ細孔を持つ中空 Ti-Silica カプセルを合成した<sup>34)</sup>。また従来のポリスチレンラテックスをコアとして合成する方法では，CTACI(セチルトリメチルアンモニウムクロライド)自己集積界面活性剤を用いて，表面にメソポーラス細孔のアラインメントを持った中空シリカマイクロカプセルの製作に成功している。このカプセルの製作方法及び製作したカプセルの SEM・TEM 画像を Fig. 1.5<sup>32)</sup>，Fig. 1.6<sup>32)</sup> に示す。

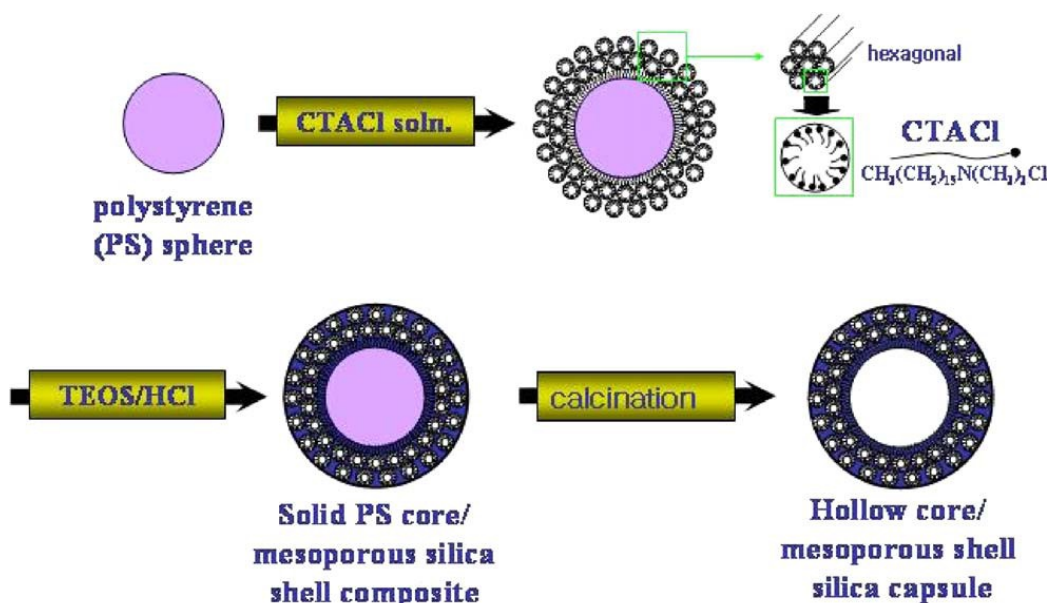


Fig. 1.5 Schematic representation for the fabrication of nanostructured silica with hollow core-mesoporous shell structures.

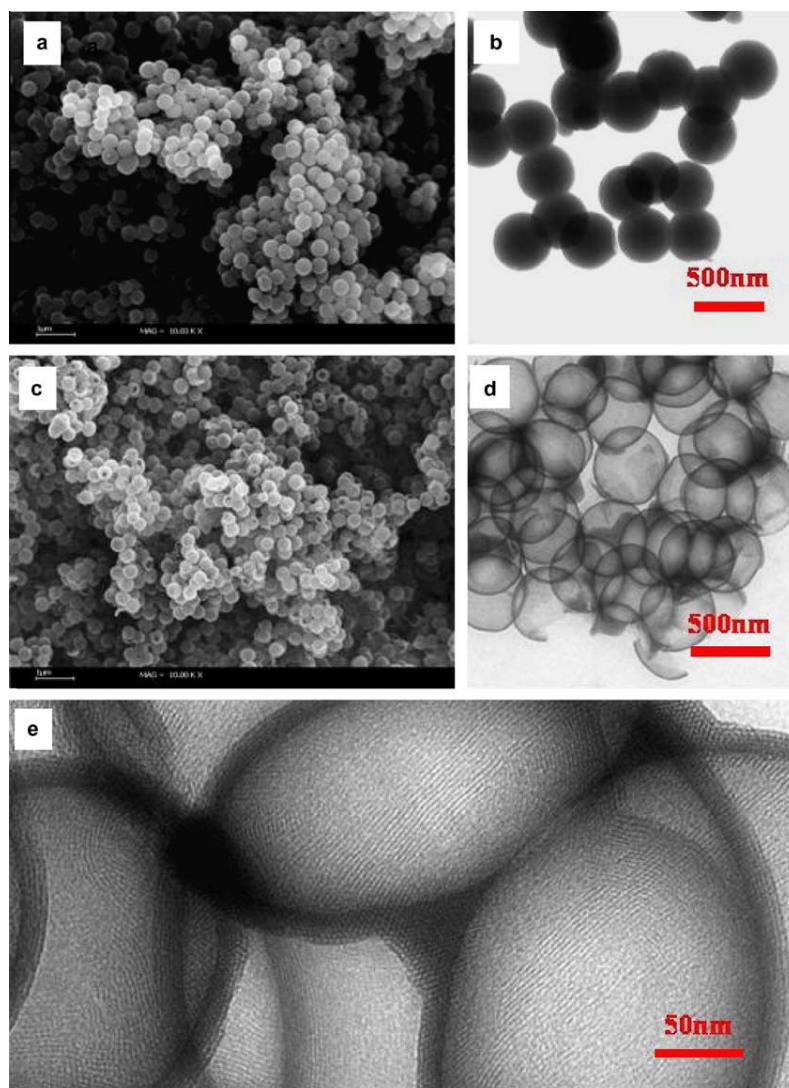


Fig. 1.6 The SEM (left) and TEM (right) images (a and b) of as-synthesized PS core-mesoporous shell silica and (c and d) calcined HCMS silica. High magnification TEM image (e) of HCMS silica, showing the mesopores and walls regularly distributed in the thin shell.

従来のコアシェルタイプの中空シリカマイクロカプセルは、ポリマーラテックスコアの除去のために焼成の作業を必要としていた。このコア部分を W/O エマルジョンとして、Oil（有機溶媒）を用いることにより、焼成作業を省略した製法が提案された<sup>35)</sup>。これは液中乾燥法のアイデアを界面重合法に適用したもので、W/O/W エマルジョンを作成し、油相（有機溶媒）をはさんで、内水相にシリカ原料となるケイ酸ナトリウム、外水相に沈殿材の水溶液を界面で接触させることによりシリカを析出させるものであり、従来より簡便に大量合成することが可能である。粒子径のコントロールに関しての報告では、基本的には W/O エマルジョンのサイズに影響するため、内水相と油相の単純な体積比によって制御することが可能であることが示されている。しかし、生成するマイクロカプセルの粒子径変化は大きく、均一な径で合成することが難しい。文献<sup>35)</sup>では、粒子径のコントロールに関して単なるエマルジョンのサイズによる効果以外の効果を指摘している。それが沈殿剤として利用する物質の種類であり、エマルジョン作成時の攪拌速度であり、ケイ酸ナトリウム水溶液の濃度である。このうち、もっともシャープな粒子径分布を示すのは W/O エマルジョン作成時の攪拌速度を大きくした場合であるが、それでも 1-10  $\mu\text{m}$  の分布を持っている。これはエマルジョン滴の動的特性によるものであり、単一径カプセルの合成という意味では、固体テンプレートを用いる合成法に及ばない。このエマルジョン系の安定化のために添加物を加えるなど<sup>33)</sup>、ゾルーゲル法による均一径中空シリカマイクロカプセルの製作も研究されている。

独立行政法人産業技術総合研究所および鈴木油脂化学工業共同開発の機能性無機質球状微粒子「ゴッドボール (R)」は、壁物質の細孔を通して吸油性・吸水性を機能を持った中空シリカマイクロカプセルであり、以下の特徴を有する。すなわち、真球状で流動性・分散性・ローリング効果に優れた固体粉末であり、粒子内部に物質（固体、顔料、香料、薬品等）を担持することができ、これら担持薬剤の徐放性を有する。

これらの機能を応用し、機能性微粒子の設計、カプセル化、液体の粉末化、粉体の表面改質など多彩な用途が考えられている。商品化例として、紫外線遮蔽剤内包シリカ粒子や光触媒酸化チタン内包シリカ粒子（いずれも同社）などがある。抗菌剤などの薬剤、染料や香料を内包したカプセルは液体の粉末化、内容物の持続という効果を持ち、多孔質シリカ微粒子は、通気性や皮脂吸収など効果があり化粧品分野への応用もなされている。これらの機能をクロスオーバーさせることでさらなる高機能化を図ることができる。

## 1.2 目的

本研究では、まず第 2 章で車載潜熱蓄熱システムの主要パラメータについて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がシステムの性能にどのように影響するか調べることを目的としている。また、既存の蓄熱物質においてマイクロカプセル化の実績のあるパラフィンについて、マイクロカプセル化による相変化温度や蓄放熱特性の影響を調べるために、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 測定により加熱冷却性能の検討することを目的とした、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した。



## 第2章 車載蓄熱システム

### 2.1 システム成立性計算概要

車載用蓄熱システムの成立条件を検討するため、Fig2.1 に示すような蓄熱システムのモデルに対し計算を行った。

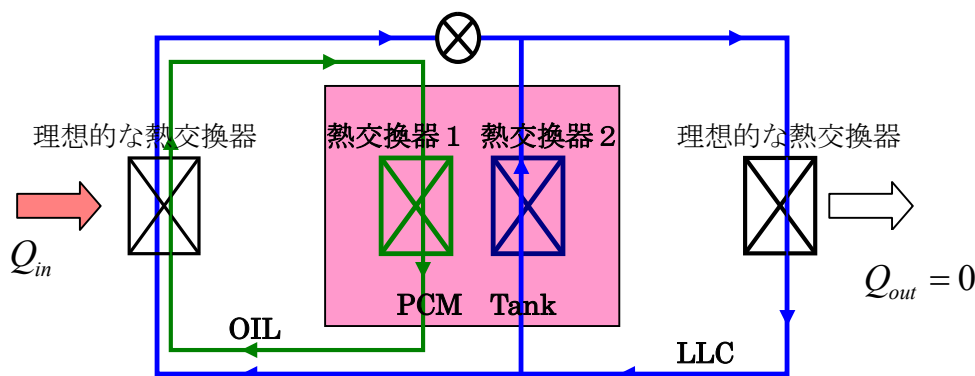


Fig. 2.1 Schematic model of thermal storage system for a car

この蓄熱システムは以下の運転モードにより構成される。

1. 蓄熱過程
2. 熱損失過程
3. 放熱過程

以下にこのモードの詳細を説明する。

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。

2の熱損失過程は、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。

3の放熱過程は、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。

今回は蓄熱密度、融点の条件に適合するエリスリトールを蓄熱材として採用し計算を行った。なお、材料の物性値、システムの仕様、運転条件などを表す数値を以下のような例でデータ入力している。

## データ入力の例（デフォルト条件）

### 物性値

1.30d0	蓄熱物質の密度 [kg/L]	
1.00d0	オイルの密度 [kg/L]	
1.04d0	LLC 冷却剤の密度 [kg/L]	
1.38d3	蓄熱物質の比熱（固体） [J/kgK]	$C_s$
2.77d3	蓄熱物質の比熱（液体） [J/kgK]	$C_l$
1.74d3	オイルの比熱 [J/kgK]	$C_o$
3.80d3	LLC 冷却剤の比熱 [J/kgK]	
1.20d2	蓄熱物質の融点 [degC]	
3.15d5	蓄熱物質の融解潜熱 [J/kg]	

### システムの仕様

4.00d0	蓄熱物質の体積 [L]
1.00d0	オイルの体積 [L]
7.00d0	LLC 冷却剤の体積 [L]
2.00d-1	蓄熱タンクの全表面積 [m <sup>2</sup> ]
5.00d-3	蓄熱タンクの真空断熱層厚さ [m]
5.00d-3	真空の熱伝達率 [W/mK]
1.00d0	熱交換器 1 の熱交換面積 [m <sup>2</sup> ]
1.00d3	熱交換器 1 の熱伝達率 [W/mK]
1.00d0	熱交換器 2 の熱交換面積 [m <sup>2</sup> ]
1.00d3	熱交換器 2 の熱伝達率 [W/mK]

### 運転条件

#### 蓄熱過程

2.50d1	オイルの初期温度 [degC]
2.50d1	蓄熱物質の初期温度 [degC]
2.40d3	市街地走行時の入力熱流束 [W]
5.70d3	高速走行時の入力熱流束 [W]
2.05d2	市街地走行の時間 [s]
2.25d2	高速走行の時間 [s]

#### 熱損失過程

9.18d5	初期潜熱蓄熱量（初期温度が融点温度のとき） [J]
1.45d2	蓄熱物質の初期温度 [degC]
3.50d1	蓄熱物質の最終温度 [degC]
2.50d1	環境温度 [degC]

#### 放熱過程

9.18d5	初期潜熱蓄熱量（初期温度が融点温度のとき）[J]
0.00d0	外部からの熱流束（ $t < t_{\text{lag}}$ ）[W]
7.40d3	外部からの熱流束（ $t > t_{\text{lag}}$ ）[W]
2.50d1	冷却剤の初期温度 [degC]
1.20d2	蓄熱物質の初期温度 [degC]
3.00d1	$t = t_{\text{lag}}$ [s]
1.20d2	計算終了時刻 [s]

デフォルト条件での蓄熱システムの運転は、i) 1.00 L のオイルを通じて、排熱を 4.00 L のエリスリトール（初期温度 25 °C）内蔵タンクに蓄熱し、ii) 0.2 m<sup>2</sup> のタンク表面からの熱損失過程を経て、iii) 蓄熱タンクの熱を LLC 冷却剤 7.00 L （初期温度 25 °C）に放熱し、2 分以内に LLC 冷却剤を 60 °C 以上に昇温させることを目標にしている。

## 2.2 蓄熱過程

### 2.2.1 支配方程式

相変化蓄熱材 PCM の温度を  $T$ ，伝熱媒体 OIL の温度を  $U$  とすると，OIL と PCM の熱交換において以下の式が成り立つ． $T_{mt}$  は蓄熱物質の融点を表す．

PCM :

$$\text{i) } T < T_{mt}, \quad -A\alpha(T - U) = m_e c_s \dot{T} \quad (1a)$$

$$\text{ii) } T = T_{mt}, \quad \dot{Q} = -A\alpha(T_{mt} - U) \quad (1b)$$

$$\text{iii) } T > T_{mt}, \quad -A\alpha(T - U) = m_e c_l \dot{T} \quad (1c)$$

OIL :

$$\dot{Q}_{in} + A\alpha(T - U) = m_o c_o \dot{U} \quad (2)$$

$\alpha$  は熱交換器 1 の熱伝達率， $\dot{Q}_{in}$  は熱入力であり， $\Delta t_1$  秒間の市街地走行と  $\Delta t_2$  秒間の高速走行によって入力される．

### 2.2.2 解析解

i)  $T < T_{mt}$  の場合の解析解を示す．

$$-A\alpha(T - U) = m_e c_s \dot{T} \quad (1a)$$

$$\dot{Q}_{in} + A\alpha(T - U) = m_o c_o \dot{U} \quad (2)$$

式 (1a) + 式 (2) より，

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{in} &= m_e c_s \dot{T} + m_o c_o \dot{U} \\ \dot{T} &= \frac{1}{m_e c_s} \left( \dot{Q}_{in} - m_o c_o \dot{U} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

式 (2) を時間で微分すると，

$$A\alpha \left( \dot{T} - \dot{U} \right) = m_o c_o \ddot{U} \quad (4)$$

式 (3) を式 (4) に代入して，

$$\frac{m_o c_o}{A\alpha} \ddot{U} + \frac{m_o c_o + m_e c_s}{m_e c_s} \dot{U} = \frac{\dot{Q}_{in}}{m_e c_s} \quad (5)$$

$$\ddot{U} + \frac{A\alpha(m_o c_o + m_e c_s)}{m_o c_o m_e c_s} \dot{U} = \frac{A\alpha \dot{Q}_{in}}{m_e c_s}$$

$U = 0$  は特殊解ではないので,

$$U = pt + q \quad (6)$$

の特殊解を持つ. 式 (6) を式 (5) に代入することにより,

$$0 + \frac{A\alpha(m_o c_o + m_e c_s)}{m_o c_o m_e c_s} p = \frac{A\alpha \dot{Q}_{in}}{m_e c_s} \quad (7)$$

$$p = \frac{\dot{Q}_{in}}{m_o c_o + m_e c_s}, q = 0$$

$$\text{よって特殊解は } U = \frac{\dot{Q}_{in}}{m_o c_o + m_e c_s} t$$

$$\kappa = -A\alpha \frac{m_o c_o + m_e c_s}{m_o c_o m_e c_s} \quad (8)$$

とすると, 一般解は,  $U = re^{\kappa t} + s$  だから,

$$U = pt + re^{\kappa t} + s \quad (9)$$

初期条件  $t=0; U=U_{init}$  を (9) 式に代入して,  $s = U_{init} - r$  だから, (9) 式は

$$U = U_{init} + pt + r(e^{\kappa t} - 1) \quad (10)$$

式 (10) を時間微分すると

$$\dot{U} = p + r\kappa e^{\kappa t} \quad (11)$$

式 (2) と式 (11) より  $\dot{U}$  を消去して初期条件  $t=0; U=U_{init}, T=T_{init}$  のもとで  $r$  につい

て整理すると,

$$r = \frac{1}{\kappa} \left[ \frac{1}{m_o c_o} \left\{ \dot{Q}_{in} + A\alpha(T_{init} - U_{init}) \right\} - \frac{\dot{Q}_{in}}{m_o c_o + m_e c_s} \right] \quad (12)$$

式 (7), (8), (12) を (10) に代入し,

$$\begin{aligned}
U &= U_{init} + \frac{\dot{Q}_{in}}{m_o c_o + m_e c_s} t - \frac{m_o c_o m_e c_s}{A\alpha(m_o c_o + m_e c_s)} \left[ \frac{1}{m_o c_o} \left\{ \dot{Q}_{in} + A\alpha(T_{init} - U_{init}) \right\} - \frac{\dot{Q}_{in}}{m_o c_o + m_e c_s} \right] (e^{\kappa t} - 1) \\
&= U_{init} + \frac{\dot{Q}_{in}}{m_o c_o + m_e c_s} t + \left\{ \frac{m_e c_s}{m_o c_o + m_e c_s} (T_{init} - U_{init}) + \frac{1}{A\alpha} \frac{(m_e c_s)^2}{(m_o c_o + m_e c_s)^2} \dot{Q}_{in} \right\} (1 - e^{\kappa t})
\end{aligned} \tag{13}$$

式 (2) より,  $T = U + \frac{1}{A\alpha} (m_o c_o \dot{U} - \dot{Q}_{in})$  であるから,  $U$  の解と  $\dot{U}$  を代入して,

$$\begin{aligned}
T &= U_{init} + \frac{\dot{Q}_{in}}{m_o c_o + m_e c_s} t + \left\{ B(1 - e^{\kappa t}) \right\} + \frac{m_o c_o}{A\alpha} \left( \frac{\dot{Q}_{in}}{m_o c_o + m_e c_s} - B\kappa e^{\kappa t} \right) - \frac{\dot{Q}_{in}}{A\alpha} \\
&= U_{init} + \frac{\dot{Q}_{in}}{m_o c_o + m_e c_s} t + \frac{m_e c_s}{m_o c_o + m_e c_s} (T_{init} - U_{init}) + \frac{1}{A\alpha} \frac{(m_e c_s)^2}{(m_o c_o + m_e c_s)^2} \dot{Q}_{in} \\
&\quad - \frac{1}{A\alpha} \frac{m_e c_s}{m_o c_o + m_e c_s} \dot{Q}_{in} + \frac{m_o c_o}{m_e c_s} \left\{ \frac{m_e c_s}{m_o c_o + m_e c_s} (T_{init} - U_{init}) + \frac{1}{A\alpha} \frac{(m_e c_s)^2}{(m_o c_o + m_e c_s)^2} \dot{Q}_{in} \right\} e^{\kappa t} \\
&= T_{init} + \frac{\dot{Q}_{in}}{m_o c_o + m_e c_s} t - \frac{m_o c_o}{m_o c_o + m_e c_s} (T_{init} - U_{init}) - \frac{1}{A\alpha} \frac{m_o c_o m_e c_s}{(m_o c_o + m_e c_s)^2} \dot{Q}_{in} \\
&\quad + \left\{ \frac{m_o c_o}{m_o c_o + m_e c_s} (T_{init} - U_{init}) + \frac{1}{A\alpha} \frac{m_o c_o m_e c_s}{(m_o c_o + m_e c_s)^2} \dot{Q}_{in} \right\} e^{\kappa t} \\
&= T_{init} + \frac{\dot{Q}_{in}}{m_o c_o + m_e c_s} t + \left\{ \frac{m_o c_o}{m_o c_o + m_e c_s} (T_{init} - U_{init}) + \frac{1}{A\alpha} \frac{m_o c_o m_e c_s}{(m_o c_o + m_e c_s)^2} \dot{Q}_{in} \right\} (e^{\kappa t} - 1)
\end{aligned} \tag{14}$$

ただし,  $B = \frac{m_o c_o}{m_o c_o + m_e c_s} (T_{init} - U_{init}) + \frac{1}{A\alpha} \frac{m_o c_o m_e c_s}{(m_o c_o + m_e c_s)^2} \dot{Q}_{in}$  である.

ii)  $T = T_{mt}$  の場合の解法を以下に示す.

式 (2) より,

$$\dot{Q}_{in} + A\alpha(T_{mt} - U) = m_o c_o \dot{U} \tag{15}$$

$T_{mt} - U = V$  と置換すると, 式 (15) は,

$$\dot{V} + \frac{A\alpha}{m_o c_o} V + \frac{\dot{Q}_{in}}{m_o c_o} = 0 \tag{16}$$

となるので,

$$\begin{aligned}
V &= \exp\left(-\frac{A\alpha}{m_o c_o} t\right) \left\{ \int \exp\left(\frac{A\alpha}{m_o c_o} t\right) \frac{\dot{Q}_{in}}{m_o c_o} dt + C \right\} \\
&= \frac{\dot{Q}_{in}}{A\alpha} + C \exp\left(-\frac{A\alpha}{m_o c_o} t\right)
\end{aligned}$$

より  $U = T_{mt} + \frac{\dot{Q}_{in}}{A\alpha} + C \exp\left(-\frac{A\alpha}{m_o c_o} t\right)$  (17)

初期条件  $t=0; U = T_{mt} + \frac{\dot{Q}_{in}}{A\alpha} + C$  より,

$$\begin{aligned}
U &= T_{mt} + \frac{\dot{Q}_{in}}{A\alpha} + \left( U_{init} - T_{mt} - \frac{\dot{Q}_{in}}{A\alpha} \right) \exp\left(-\frac{A\alpha}{m_o c_o} t\right) \\
&= U_{init} + \left( T_{mt} - U_{init} + \frac{\dot{Q}_{in}}{A\alpha} \right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{A\alpha}{m_o c_o} t\right) \right\}
\end{aligned}$$
(18)

初期温度から PCM の融点に達するまでの時間  $t_0$  は、式 (14) において  $T = T_{mt}$  をみたく  $t = t_0$  である。

また、潜熱量  $Q$  は、潜熱吸収にかかる時間  $t_1$  との間に以下の関係がある。

$$\begin{aligned}
(Q) &= \int_0^{t_1} \dot{Q} dt = \int_0^{t_1} -A\alpha (T_{mt} - U) dt \\
&= \int_0^{t_1} -A\alpha \left[ (T_{mt} - U_{init}) - \left\{ (T_{mt} - U_{init}) + \frac{\dot{Q}_{in}}{A\alpha} \right\} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{A\alpha}{m_o c_o} t\right) \right\} \right] dt \\
&= -A\alpha \left[ (T_{mt} - U_{init}) t - \left\{ (T_{mt} - U_{init}) + \frac{\dot{Q}_{in}}{A\alpha} \right\} \left\{ t + \frac{m_o c_o}{A\alpha} \exp\left(-\frac{A\alpha}{m_o c_o} t\right) \right\} \right]_0^{t_1} \\
&= \dot{Q}_{in} t_1 - m_o c_o \left\{ (T_{mt} - U_{init}) + \frac{\dot{Q}_{in}}{A\alpha} \right\} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{A\alpha}{m_o c_o} t_1\right) \right\}
\end{aligned}$$
(19)

したがって、潜熱吸収にかかる時間  $t_1$  は式 (19) の最右辺=0 で求められる。

### 2.2.3 計算方法

市街地走行 (OIL 熱入力 2.4 kW) を  $t_{\text{norm}}$  秒間行い, その後高速走行 (OIL 熱入力 5.7 kW) を  $t_{\text{high}}$  秒間行くと仮定した.

市街地走行  $t = t_{\text{norm}}$  において

$T < T_{mt}$  PCM 温度は融点温度より低い (PCM は固体状態) Case I

$T = T_{mt}$  PCM 温度は融点温度 (PCM は固液二相状態) Case II

$T > T_{mt}$  PCM 温度は融点温度より高い (PCM は液体状態) Case III

この後, 高速走行  $t = t_{\text{norm}} + t_{\text{high}}$  において,

$T < T_{mt}$  PCM 温度は融点温度より低い (PCM は固体状態) Case 1

$T = T_{mt}$  PCM 温度は融点温度 (PCM は固液二相状態) Case 2

$T > T_{mt}$  PCM 温度は融点温度より高い (PCM は液体状態) Case 3

とすると, Case I-1, Case I-2, Case I-3, Case II-2, Case II-3, Case III-3 の 6 通りに場合分けされる. Case I-1 では潜熱蓄熱量は 0, Case I-2 および Case II-2 では潜熱蓄熱量は式 (19), Case I-3, Case II-3 および Case III-3 では, 潜熱蓄熱量は  $Q_0 = m_e L$  より求められる. ただし,  $m_e$  は蓄熱物質の質量,  $L$  は PCM の融解潜熱である.

### 2.2.4 計算結果

蓄熱物質の体積が 2 L および 4 L で標準運転モード (430 秒) の潜熱蓄熱量を計算すると, デフォルト条件の 4 L では, PCM は固液二相状態であり, 潜熱蓄熱量は 918 kJ と計算される. また, PCM の量を半分 (2 L) にした場合, PCM はすべて液体状態で潜熱蓄熱量は 819 kJ と計算される.

高速走行時間を 2 倍 ( $t_{\text{high}} = 225 \text{ s} \rightarrow t_{\text{high}} = 450 \text{ s}$ ) にした場合,  $t = 556 \text{ [s]}$  において蓄熱物質が完全に液化し, それ以降, 蓄熱物質の温度が上昇する. この時の潜熱蓄熱量は 1.638 MJ と計算される.

熱交換器 1 の熱伝達率を半分 ( $\alpha = 1.0 \times 10^3 \text{ W/m}^2\text{K} \rightarrow 5.0 \times 10^2 \text{ W/m}^2\text{K}$ ) の場合, OIL と PCM の間で熱交換器 1 が熱の移動を律速するため, オイル温度が蓄熱物質温度よりも高くなる. しかし PCM の温度変化をみると, 融点到達時間はデフォルト条件で 269 秒, 熱伝達率半分の条件で 270 秒であり, ほとんど差が見られない. 420 秒後の潜熱蓄熱量はデフォルト条件で 918 kJ, 熱伝達率半分の条件で 908 kJ であり, 潜熱蓄熱量への影響は 1 % にとどまる.



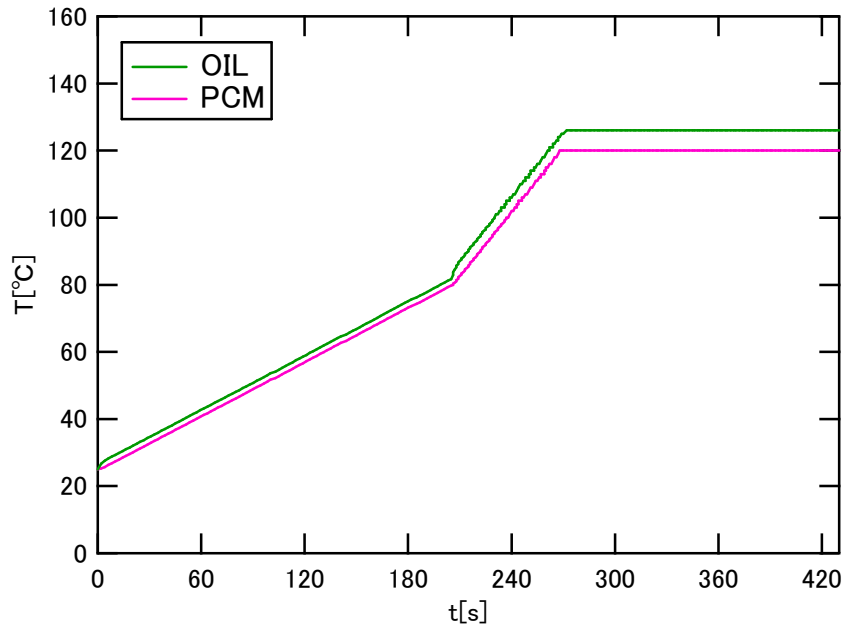


Fig. 2.2 Temperature changes of oil and PCM at thermal storage process

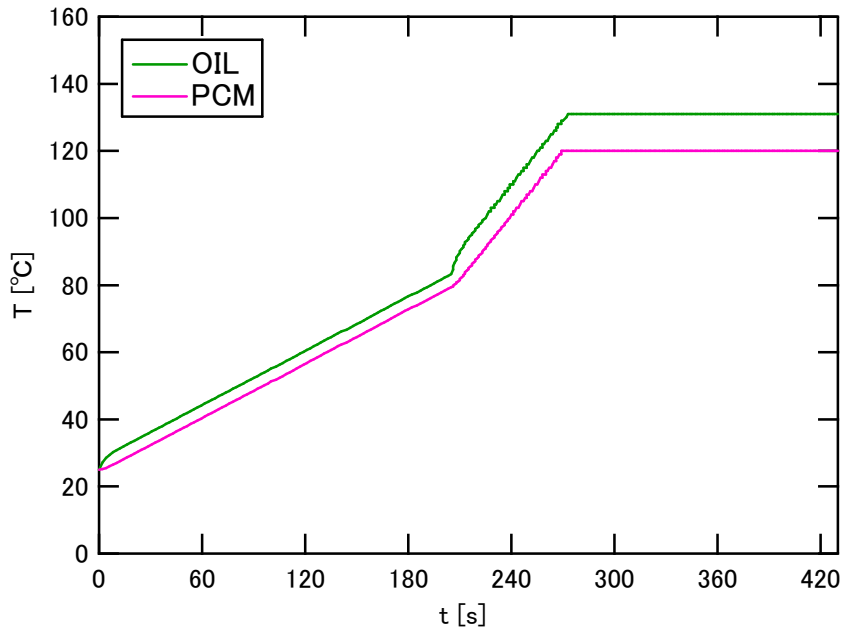


Fig. 2.3 Temperature changes of oil and PCM at thermal storage process  
( $\alpha = 5.0 \times 10^2 \text{ W/m}^2\text{K}$ )

## 2.3 熱損失過程

市街地走行および高速走行（走行時間  $t = t_{\text{norm}} + t_{\text{high}}$ ）終了後，次の始動時までの間に，蓄熱タンクからの熱損失が発生する．蓄熱物質の温度変化を計算する．

### 2.3.1 支配方程式

蓄熱タンクの温度が  $T$  °C のとき，熱損失放熱の流束  $\dot{Q}$  は以下の式で与えられる．

$$\text{i) } T > T_{mt} \quad , \quad \dot{Q} = -A\lambda \frac{T - T_{\text{ex}}}{d} = m_e c_l \dot{T} \quad (20a)$$

$$\text{ii) } T = T_{mt} \quad , \quad \dot{Q} = -A\lambda \frac{T_{mt} - T_{\text{ex}}}{d} \quad (20b)$$

$$\text{iii) } T < T_{mt} \quad , \quad \dot{Q} = -A\lambda \frac{T - T_{\text{ex}}}{d} = m_e c_s \dot{T} \quad (20c)$$

ただし， $A$  は蓄熱タンクの有効表面積， $\lambda$  は真空断熱材の熱伝導率， $T_{\text{ex}}$  は外部環境温度， $d$  は真空断熱材の厚みである．

### 2.3.2 解析解

式 (20c) の解析解を求める． $T - T_{\text{ex}}$  を改めて  $T$  とおくと，式 (20c) は

$$\begin{aligned} -A\lambda \frac{T}{d} &= m_e c_s \dot{T} \\ \frac{dT}{T} &= -\frac{A\lambda}{m_e c_s d} dt \\ \ln\left(\frac{T}{T_{\text{init}}}\right) &= -\frac{A\lambda}{m_e c_s d} t \\ \therefore T &= T_{\text{init}} \exp\left(-\frac{A\lambda}{m_e c_s d} t\right) \end{aligned}$$

$T$  を  $T - T_{\text{ex}}$  に戻して，

$$T = T_{\text{ex}} + (T_{\text{init}} - T_{\text{ex}}) \exp\left(-\frac{A\lambda}{m_e c_s d} t\right)$$

### 2.3.3 計算結果

蓄熱物質の初期温度と融点温度の大小関係により以下の3通りに場合わけできる.

$T_{\text{init}} > T_{\text{mt}}$	PCM 初期温度は融点温度より高い (PCM は液体状態) Case I
$T_{\text{init}} = T_{\text{mt}}$	PCM 初期温度は融点温度 (PCM は固液二相状態) Case II
$T_{\text{init}} < T_{\text{mt}}$	PCM 初期温度は融点温度より低い (PCM は固体状態) Case III

#### 熱損失過程

9.18d5	初期潜熱蓄熱量 (初期温度が融点温度のとき) [J]
1.20d2	蓄熱物質の初期温度 [degC]
3.50d1	蓄熱物質の最終温度 [degC]
2.50d1	環境温度 [degC]

の条件, すなわち, 蓄熱過程において蓄熱された熱量が初期条件の場合について, 熱損失過程における蓄熱物質の温度変化を計算した(Fig. 2.4). 蓄熱物質の初期温度は 120 °Cであり, 環境温度 (25 °C) より 10 °C高い最終温度 (35 °C) に達するのに, デフォルトの条件ではおよそ 36 時間かかる. 実際の系では, 蓄熱タンクの真空断熱層を通して熱が漏れるだけでなく, 配管やバルブを通じて熱が漏れていくと考えられる.

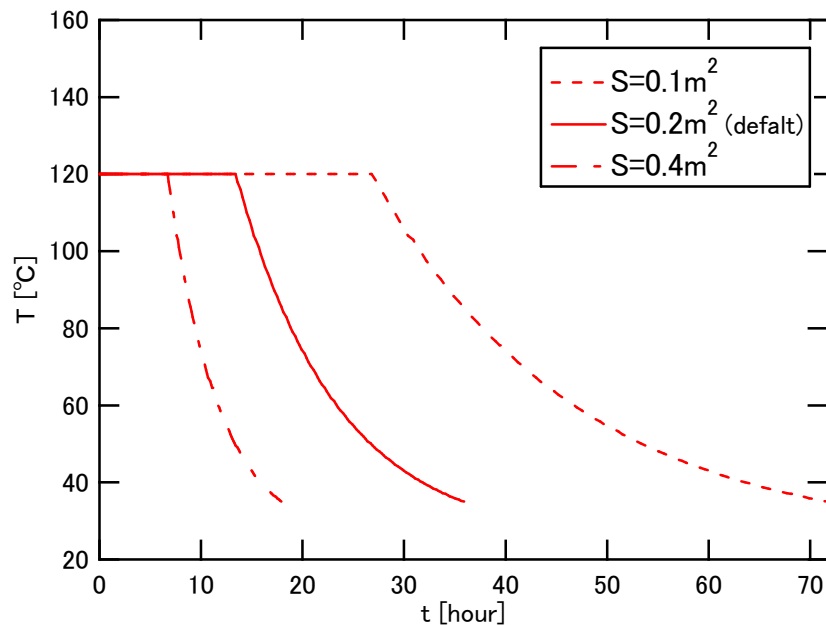


Fig. 2.4 Temperature changes of oil and PCM at heat loss process

## 2.4 放熱過程

### 2.4.1 支配方程式

相変化蓄熱材 PCM の温度を  $T$  , 加熱対象 LLC の温度を  $U$  とすると, PCM と LLC の熱交換において以下の式が成り立つ.

PCM :

$$\text{i) } T < T_{mt}, \quad -A\alpha(T-U) = m_e c_s \dot{T}$$

$$\text{ii) } T = T_{mt}, \quad \dot{Q} = -A\alpha(T_{mt} - U)$$

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

LLC :

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

$\alpha$  は熱交換器 2 の熱伝達率,  $\dot{Q}_{in}$  は熱入力であり,  $t_{lag}$  秒後より熱入力がある.

### 2.4.2 解析解

基礎式は蓄熱過程と同様であり, 2.2.2 に示す解析解を利用することができる.

### 2.4.3 計算方法

初期時刻  $t=0$ , 熱入力開始時刻  $t=t_{lag}$ , 最終時刻  $t=t_{max}$  について, PCM 温度と PCM 融点温度との大小関係で分類する. すなわち, LLC と熱交換する PCM の状態で熱交換の支配方程式が異なるためである.

はじめに, 初期時刻  $t=0$  において,

$T > T_{mt}$  PCM 温度は融点温度より高い (PCM は液体状態) Case I

$T = T_{mt}$  PCM 温度は融点温度 (PCM は固液二相状態) Case II

$T < T_{mt}$  PCM 温度は融点温度より低い (PCM は固体状態) Case III

次に, 熱入力開始時刻  $t=t_{lag}$  において,

$T(t_{lag}) > T_{mt}$  PCM 温度は融点温度より高い (PCM は液体状態) Case i

$T(t_{lag}) = T_{mt}$  PCM 温度は融点温度 (PCM は固液二相状態) Case ii

$T(t_{lag}) < T_{mt}$  PCM 温度は融点温度より低い (PCM は固体状態) Case iii

最後に, 最終時刻  $t=t_{max}$  における蓄熱物質の温度  $T(t_{max})$  で分類する.

- $T(t_{\max}) > T_{\text{mt}}$  PCM 温度は融点温度より高い (PCM は液体状態) Case1  
 $T(t_{\max}) = T_{\text{mt}}$  PCM 温度は融点温度 (PCM は固液二相状態) Case2  
 $T(t_{\max}) < T_{\text{mt}}$  PCM 温度は融点温度より低い (PCM は固体状態) Case3

また, Case2 について,

$t = t_{\max}$  になる前に冷却剤温度が融点温度になる Case2a

$t = t_{\max}$  における冷却剤温度は融点以下である Case2b

Case3 について,

$t = t_{\max}$  になる前に PCM 温度が融点温度に回復する Case3a

$t = t_{\max}$  では PCM 温度は融点以下である Case3b

以上,  $t = 0 \sim t_{\max}$  の間で場合わけを行い計算する.

#### 2.4.4 計算結果

熱伝達率を 0.5 倍, 0.25 倍にしたときの計算結果を Fig. 2.5 に示す. 熱伝達率を低下させると, LLC の昇温はゆるやかに進行するようになるが,  $t_{\max}$  における温度はほぼ等しくなる.

熱入力開始時刻を  $t_{\text{lag}} = 30, 60, 90$  [s] と変化させたときの計算結果を Fig. 2.6 に示す. 熱入力開始時刻が遅くなると,  $t_{\max}$  における温度は低下する.  $t_{\max}$  における温度について, 熱入力開始時刻の影響は, 熱伝達率の影響に比べ明らかに大きいことがわかる.

潜熱蓄熱量を 0.5 倍, 0.25 倍にしたときの計算結果を Fig. 2.7 に示す. PCM が融点温度を維持できる時間が長いほど, LLC はよく昇温され,  $t_{\max}$  における温度は高くなる. 潜熱蓄熱量がもっとも大きな影響を与える. これは熱入力開始時刻  $t = 30$  [s] における各 LLC 温度 (デフォルト条件: 70.4 °C, 0.5 倍: 57.5 °C, 0.25 倍: 51.0 °C) の差が  $t = t_{\max}$  まで縮まらないことを示している.

Fig. 2.8 は, デフォルト条件で蓄熱した後, 12 時間の熱損失過程を経て放熱過程に移行した場合の計算結果である. (i) デフォルト条件 PCM 体積 4 L, 蓄熱タンク表面積 0.2 m<sup>2</sup> に加え, (ii) PCM 体積のみを半分にしたもの, および (iii) PCM 体積を半分に, かつタンク表面積を  $2^{-\frac{2}{3}}$  倍 (すなわち, デフォルト条件のタンクと相似形のタンクで容量が半分になったもの) にしたもの, で比較したものである. 蓄熱過程での潜熱蓄熱量は, (i) が 0.918 MJ, (ii) および (iii) が 0.819 MJ である. 熱損失過程 12 時間後の潜熱蓄熱量は (i) 0.0959 MJ, (ii) 0.280 MJ, (iii) 0.584 MJ と大きな差が生まれ, 結果  $t_{\max}$  での LLC 温度に差が生まれている.

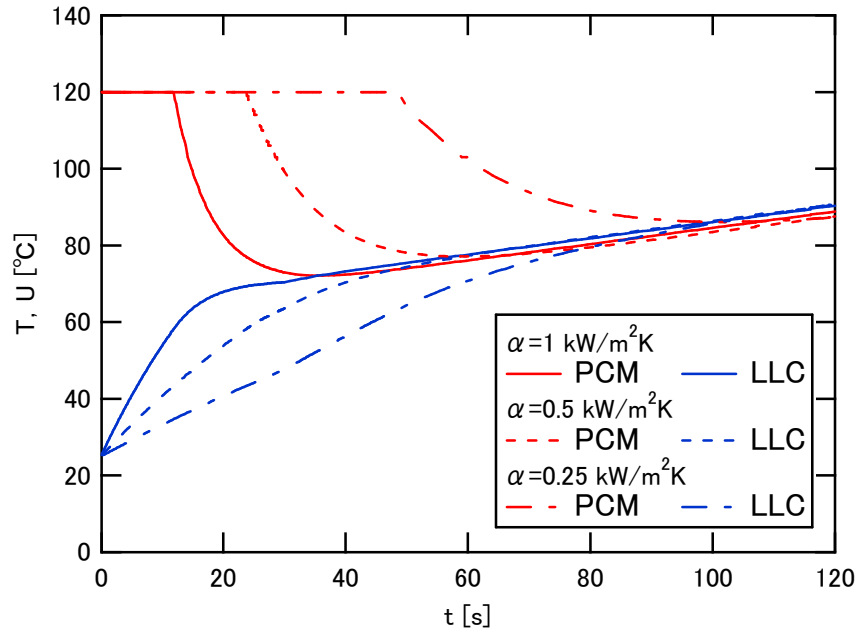


Fig. 2.5 Temperature changes of PCM and coolant at heat release process in case of various heat transfer coefficient

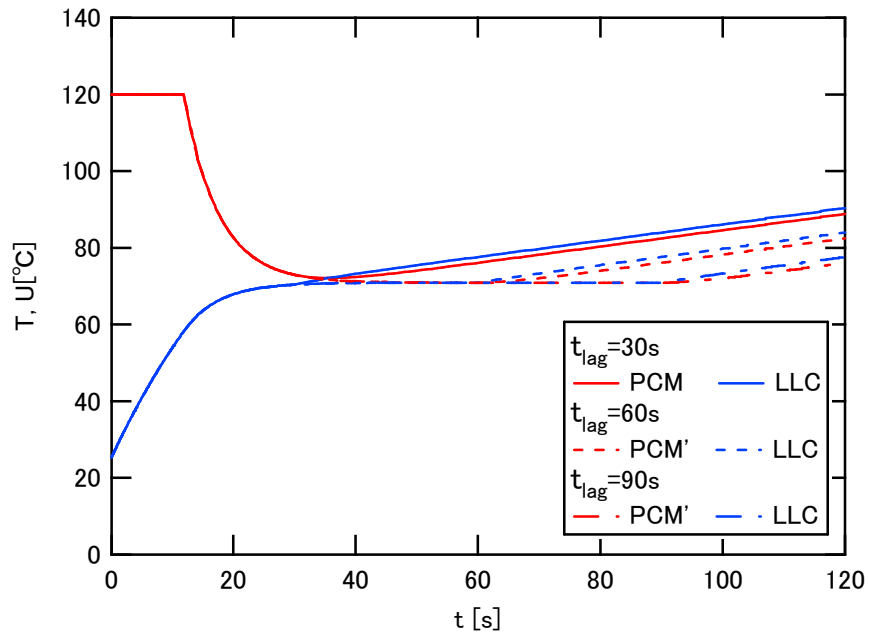


Fig. 2.6 Temperature changes of PCM and coolant at heat release process in case of various  $t_{lag}$

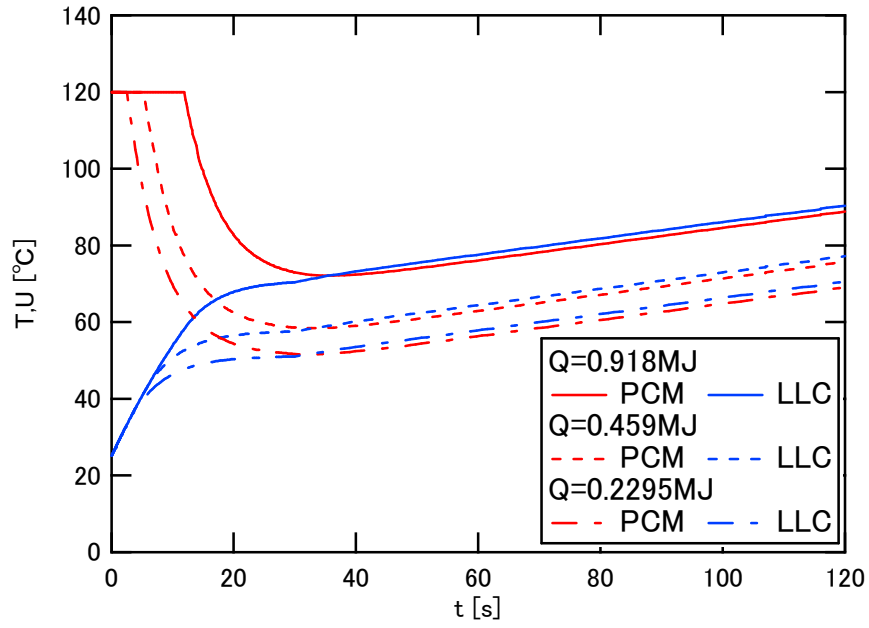


Fig. 2.7 Temperature changes of PCM and coolant at heat release process in case of various initial latent thermal storage

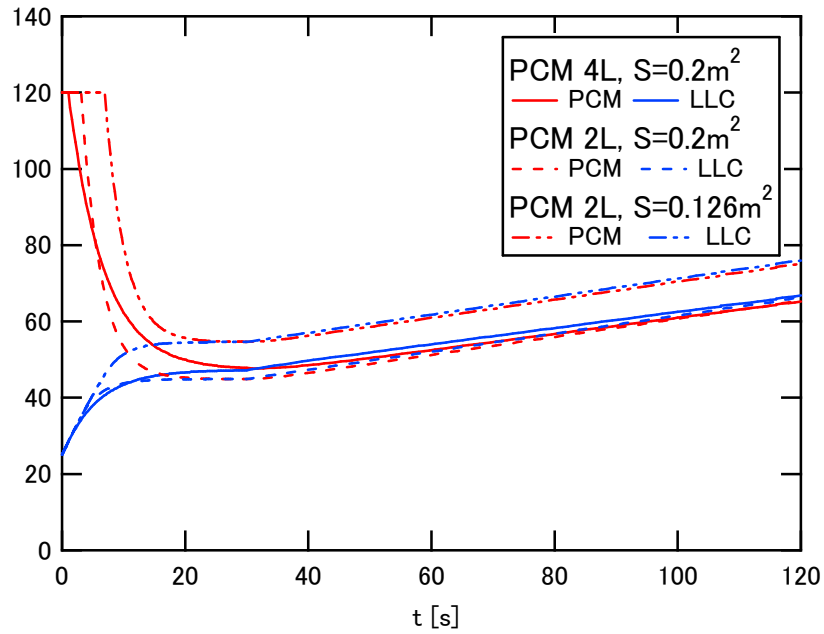


Fig. 2.8 Temperature changes of PCM and coolant at heat release process in case of various volume of PCM and surface area of thermal storage tank

## 2.5 考察

Fig. 2.2, Fig. 2.3 に示す蓄熱過程の計算結果により、熱交換器 1 の熱伝達率は、蓄熱過程終了直後の潜熱蓄熱量にほとんど影響を与えないことがわかった。すなわち、PCM が融点温度に到達する時間は、熱伝達率にほとんどよらない。この 7 分間の運転条件では、4 L のエリスリトールは完全には液化しない。タンク内の PCM の一部に潜熱が蓄えられることになる。同じ条件で 2 L のエリスリトールを用いた場合、PCM は完全に液化して潜熱蓄熱が行われる。このとき、両条件の潜熱蓄熱量の差はおよそ 100 kJ であり、この差は LLC 約 4 °C 分の加熱分に過ぎない。一方、4 L のエリスリトールを完全に液化させた場合、潜熱蓄熱量は 1.638 MJ となり、2 L の場合（潜熱蓄熱量 819 kJ）に比べて LLC 約 30 °C の温度上昇分に相当する潜熱蓄熱量の差が出る。

放熱過程において、Fig. 2.5 より、初期潜熱蓄熱量が 0.918 MJ の場合の熱伝達率は、 $t < 60$  [s] の範囲、特に  $t < 30$  [s] での LLC 冷却剤の温度に影響を与えている。 $t_{\max} = 120$  [s] の LLC 昇温の結果は、熱伝達率によらないが、LLC の温度が 60°C になる時刻を比較すると、デフォルト条件の  $\alpha = 1.0 \times 10^3$  W/m<sup>2</sup>K で約 13 秒、熱伝達率半分の  $\alpha = 5.0 \times 10^2$  W/m<sup>2</sup>K で約 26 秒、熱伝達率 4 分の 1 の  $\alpha = 2.5 \times 10^2$  W/m<sup>2</sup>K では約 45 秒かかってしまう。車載蓄熱システムは、PCM 利用によって LLC の温度をすばやく上昇させることが燃料効率向上に繋がるため、そのために放熱過程に使用する熱交換器 2 は、熱交換器 1 に比べ性能を重視する必要がある。また、 $t_{\text{lag}} = 30$  [s] である場合を考えると、PCM と LLC の温度差が 30 秒後にほぼ同じになるように放熱できる条件を整えると効果的な昇温が得られ (Fig. 2.6)、この条件が整っている 4 L の PCM の初期潜熱蓄熱量別の結果 (Fig. 2.7) からは、熱入力開始時刻  $t = 30$  [s] での LLC 温度に差が見られ、ここで開いた温度差が  $t = t_{\max}$  においても持続している。 $t = t_{\text{lag}}$  に PCM と LLC の温度差がなくなる条件化で初期潜熱蓄熱量を大きくすることで  $t = t_{\text{lag}}$  における LLC の温度を高めることが、LLC 昇温に効果的なシステムとなる。Fig. 2.8 は、タンクのサイズによって熱損失過程の放熱に差が出るため、放熱過程における LLC 昇温が PCM 体積が大きいほど得られるとは限らないことを示しており、結果的に PCM の初期潜熱蓄熱量が大きく融点維持の時間が長いことが効果的な LLC 昇温の鍵となる Fig. 2.7 と同じことが言える。

以上から、デフォルト条件の蓄熱システムにおいて、目標である放熱開始後 2 分以内に LLC 冷却剤を 60 °C 以上にでき、十分に冷却剤を昇温することが可能である。2 分後に十分な昇温を得るためには、熱伝達率等の伝熱特性よりも、Fig. 2.6 が示すように熱入力開始時刻を早めることや、Fig. 2.7 に示すように潜熱蓄熱量を増やすことが本質である。一定量の蓄熱後に熱損失過程を考える場合、潜熱蓄熱量の保存が最重要であり、タンク表面積を小さく抑えることや蓄熱時に PCM を完全に液化させておくことが必要になる。また、放熱過程においては蓄熱物質と冷却剤の温度がほぼ等しくなった後は、蓄熱物質を通さずに外部と熱交換だけをするほうが効率的に冷却剤を昇温させることができる。



## 2.6 結論

車載蓄熱システム計算において、次のことが言える。

$t = t_{\max}$  で効果的に LLC 温度を高めるには、

- (i) 初期潜熱量を大きくすること
- (ii) 熱入力開始時刻  $t = t_{\text{lag}}$  を早めること
- (iii)  $t = t_{\text{lag}}$  での LLC 温度をなるべく高くすること

が効果的である。

(i) を実現するためには、蓄熱時間の延長（蓄熱過程）、タンク表面積の抑制（熱損失過程）が効果的であり、(iii) を実現するためには (i) の実現、および熱交換器 2（PCM と LLC の熱交換）の性能を高めるのがよい。

以上の対策により、車載蓄熱システムはすばやい LLC 昇温を実現できる。

### 第3章 パラフィン内包マイクロカプセルの熱的挙動

#### 3.1 パラフィン内包メラミン-ホルムアルデヒドマイクロカプセルの製作

第1章で述べたとおり，パラフィン類は 150～250 k J/kg の融解潜熱をもち，融点も C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> の n-ドデカン の -9.6 °C から C<sub>30</sub>H<sub>62</sub> の n-triacontan の 65.4 °C まで炭素数の増加と共に小刻みに相変化温度も増加し，密度や比熱もほぼ一定の値を示す．

#### 3.2 実験方法

##### 3.2.1 試薬

蓄熱材としてパラフィン (融点 50-52°C) (和光純薬工業)，モノマー材料としてメラミン，37 %ホルムアルデヒド水溶液 (和光純薬工業)，pH 調整剤として炭酸ナトリウム，1 M 塩酸 (以上和光純薬工業)，乳化分散剤としてスチレン-無水マレイン酸共重合体 (スチレン：無水マレイン酸 = 2 : 1 mole ratio, Polyscience, Inc) と水酸化ナトリウム (和光純薬工業) より作成したスチレン無水マレイン酸共重合体ナトリウム塩水溶液を用いた．

また，実験で使用する水はすべて純水であり，超純水製造装置 (Millipore, Milli-Q Academic-A10) による．なお，メラミン，スチレン-無水マレイン酸共重合体の構造式を Fig. 3.1 に示す．スチレン-無水マレイン酸共重合体は，水溶性から油溶性までの幅広い溶解性を持つポリマーを合成することができ，乳化・分散剤や増粘剤，製紙用表面サイズ剤など用途が広い．

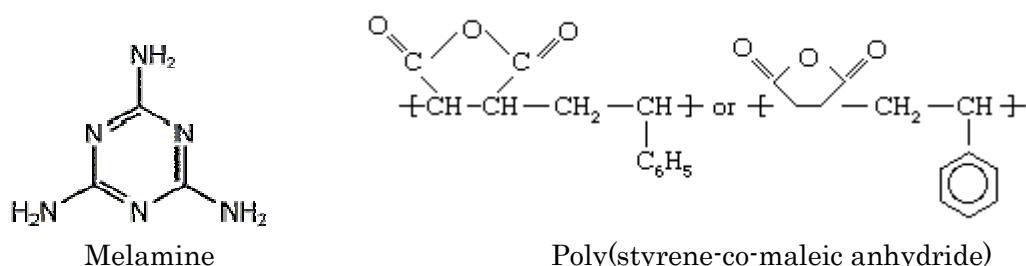


Fig. 3.1 Structural formulas of materials

##### 3.2.2 実験装置

温度の調節とメラミン樹脂合成時の攪拌には，ホットスターラ RSH-10 (AS ONE)，pH を測定する pH メータは，ECOSCANpH5 (EUTECH)，試薬の分量を量る電子天秤は，AB-104S (METTLER TOLEDO) を使用する．また，パラフィンを分散させるホモジナイザーとして，AHG-160D (AS ONE) を用いる．

製作されたカプセルの観察には光学顕微鏡として，Nikon 製倒立顕微鏡 Ti-Eclipse を使用し，対物レンズは，10 倍 (CFI Plan Apo10x)，40 倍 (CFI Plan Apo40x) を使用する．また，熱物性計測には示差走査熱量計 TA-60 (島津製作所製) を使用する．

### 3.2.3 実験手順

実験は以下の手順で行った. 実験のフローチャート(デフォルト条件)を Fig. 3.3 に示す. なお, スチレン無水マレイン酸ナトリウム塩共重合体の作成は, コニカケミカルの特許<sup>3 6)</sup>, マイクロカプセル化の手順とパラメータ量は, 三菱製紙の特許<sup>2 6)</sup> を参考にしている.

- 1) 水酸化ナトリウム (顆粒) 1.4 g, 水 18 g, スチレン無水マレイン酸共重合体 7 g を, 100 ml ビーカにいれ, 60 °C で攪拌しながら 5 時間加水分解させる. スチレン無水マレイン酸共重合体は溶解度が無視できるほど小さく, 加水分解させて塩にし, 水溶液として用いる.
- 2) 加水分解後, 約 1.2 g の未反応のスチレン無水マレイン酸共重合体を取り除き, 塩の質量に基づき純水を加え, 10 % (w/w) スチレン無水マレイン酸共重合体ナトリウム塩水溶液約 72 g (淡黄色透明, pH11.5~12.5) を得た. なお, 水酸化ナトリウムは顆粒での秤量のため, 上記パラメータ量に±0.2 g のずれがある. 参考文献に基づき, 水酸化ナトリウム  $x$  (g), 水  $y$  (g), スチレン・無水マレイン酸共重合体  $z$  (g) の質量比を  $x:y:z=1:12.96:4.973$  で調製している.
- 3) 2) で得た 10 % (w/w) スチレン無水マレイン酸共重合体ナトリウム塩水溶液 12.5 g を取り, 1 M 塩酸で pH を 4.5~5 に下げ, 同時に水を適宜加え, 5 % (w/w) スチレン無水マレイン酸共重合体ナトリウム塩水溶液 25 g を作製した.
- 4) 3) で得た 5 % (w/w) スチレン無水マレイン酸共重合体ナトリウム塩水溶液 25 g を 100 ml 三角フラスコに移し, パラフィン 20 g を入れて 70 °C に加熱し, パラフィンを融解させた.
- 5) 3) と同時に, メラミン 1.25 g, 37 %ホルムアルデヒド水溶液 1.625 g, 水 2.5 g でプレポリマーの作製準備をする. 別の 100 ml 三角フラスコ内でメラミン, ホルムアルデヒド, 純水を混合し, 5 % (w/w) 炭酸ナトリウム水溶液を数滴加えて pH を 8.0 に調整する. 650 rpm で攪拌しながら溶液の温度を 70 °C に昇温して, 数分で溶液が透明になった後, 70 °C に保ったまま 15 分間攪拌を続ける.
- 6) 4) で得たパラフィン融解液を, ホモジナイザーを用いて 10000 rpm で 3 分間激しく攪拌する. 液は乳白色になる.
- 7) 6) のパラフィン分散液に, 5) のプレポリマーを一気に注ぎ, 70 °C, 1500 rpm で 2 時間攪拌を続ける. 2 時間経過後, スチレン無水マレイン酸共重合体ナトリウム塩水溶液内での重合反応を終了させるため, 5 % (w/w) 炭酸ナトリウム水溶液を 10 滴ほど加え, バルク pH を 9 にし, 反応を終了させる.

以上をまとめると, 実験は次の 4 つの過程からなることがわかる.

1. 乳化分散剤の作製する過程
2. パラフィンを乳化分散させる過程
3. プレポリマーを作製する過程
4. パラフィン滴界面でカプセル膜を生成する過程

Fig. 3.2 に油滴海面での界面活性剤とプレポリマーの反応を示す.

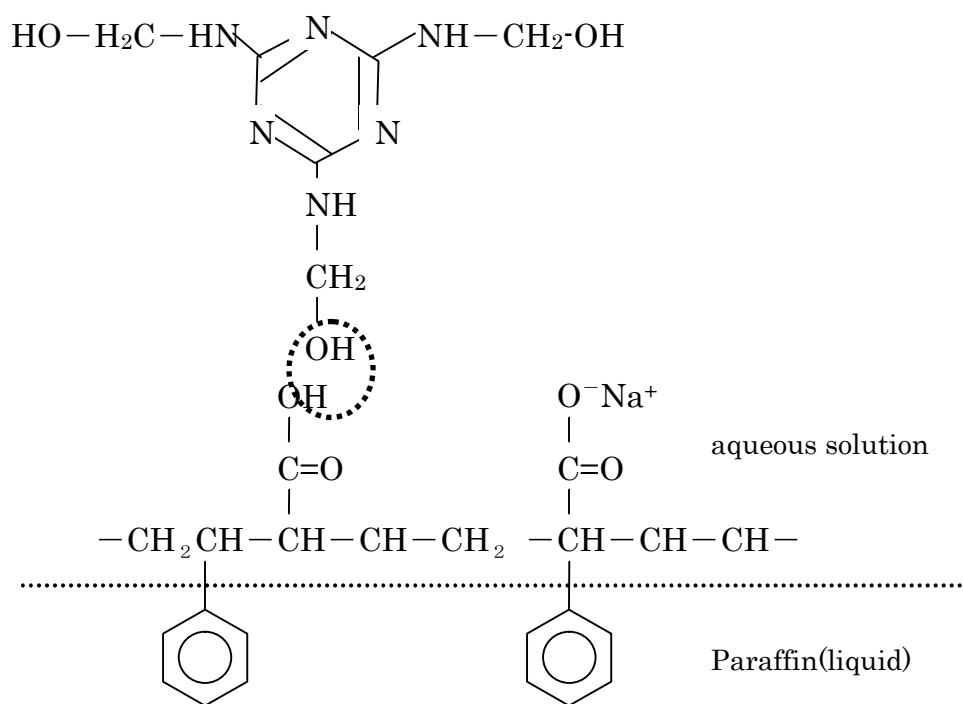


Fig. 3.2 Schematic Image of reaction of sodium salt of styrene-maleic anhydride copolymer with on the interface between paraffin and aqueous solution

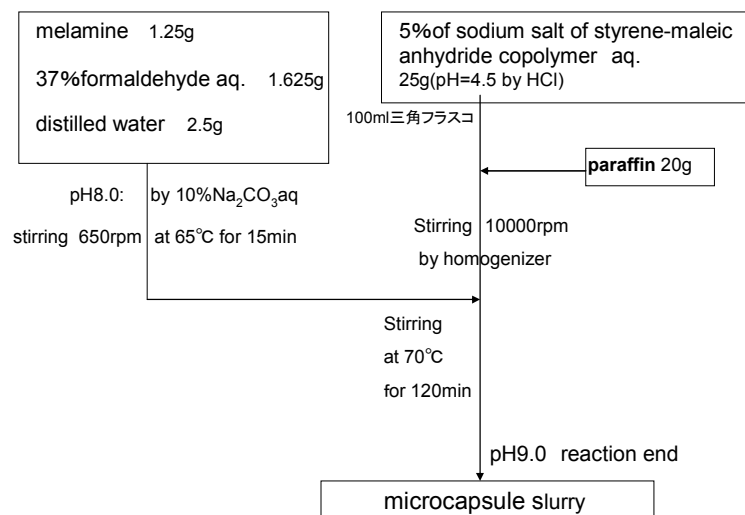


Fig. 3.3 Schematic flow chart for PCM microcapsule fabrication using paraffin as PCM

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 製作結果

Fig. 3.4 に製作したカプセルの光学顕微鏡の明視野画像を示す。スラリー液として得たカプセル分散液を、ガラスボトムディッシュ上の水滴に垂らして、水面を観察したものである。パラフィンの比重が 0.78, メラミン・ホルムアルデヒド樹脂の比重が 1.26 であることから、水面に浮いたカプセルに関して、パラフィンが 54%以上の割合で含有されていることが分かる。また、スラリー液は長時間静置すると、底部の無色透明部分の薄い水層と白色のカプセル部分の厚いフォーム層に分離する。これらは振騰によって容易に混ざり、水層に沈殿物がほとんど見られないことから、メラミン樹脂は高い割合でカプセル化に使われたことが分かる。大きさは最大で 20  $\mu\text{m}$ , 個数平均では 5-10  $\mu\text{m}$  がもっとも多いと考えられ、マイクロバブルをテンプレートとする中空カプセルに比べ小さなカプセルが得られる。この方法によって、パラフィンを芯物質とするマイクロカプセルは、効率良く簡単に製作できる。さらに分散方法を整えることにより、粒径の揃ったカプセルを大量に合成することができると考えられる。また、カプセルサイズには上限値がみられ、直径 40  $\mu\text{m}$  以上のカプセルは見あたらない。同じ分量の試料を用いて、ホモジナイザー (10000 rpm) の代わりに磁気スターラーを用いた分散 (O/W 系, 1500 rpm) では、50-100  $\mu\text{m}$  のカプセルが生成したが、これらのカプセルは加熱により内部パラフィンが溶出し破壊してしまった。このことから、油滴が合一してサイズが大きくなると、この方法で膜を合成することが厳しいことがわかった。

さらに、10  $\mu\text{m}$  の濾紙を通過した濾液をフリーズドライして得られたカプセルの SEM 写真を Fig. 3.5 と Fig. 3.6 に示す。表面状態は滑らかであることが確認され、また、真球に大きな dimple が生じたカプセルが観察された。表面形状に関しては、バルクの pH を低くすると(酸性下で)滑らかになることが先行研究で示されており<sup>7)</sup>、あらかじめ用意した pH=4.5 のスチレン無水マレイン酸共重合体ナトリウム塩水溶液の pH が適切であったといえる。メラミン樹脂の重合反応は放っておくと pH があがる反応であるが、今回の重合反応では、2 時間後に重合を終了させる直前の pH が 6.19 であり、酸性下で適切に重合反応が進んだと考えられる。なお、今回使用した 5 % (w/w) スチレン無水マレイン酸共重合体ナトリウム塩水溶液の pH を下げるにあたって塩酸を用いたが、pH を 4.5 以下に下げようと塩酸をさらに加えると、難溶のスチレン無水マレイン酸共重合体が析出してしまうことが分かった。カプセルに生じたサッカーボール状のシワは芯物質であるパラフィンを液体状態で重合し、パラフィンが固化して減少した分の空間が押しつぶされてできたものと考えられる。

また、この方法で作成したカプセルスラリー (分散液) を芯物質であるパラフィンの融点以上に加熱しても、パラフィンの漏出はみられなかった。

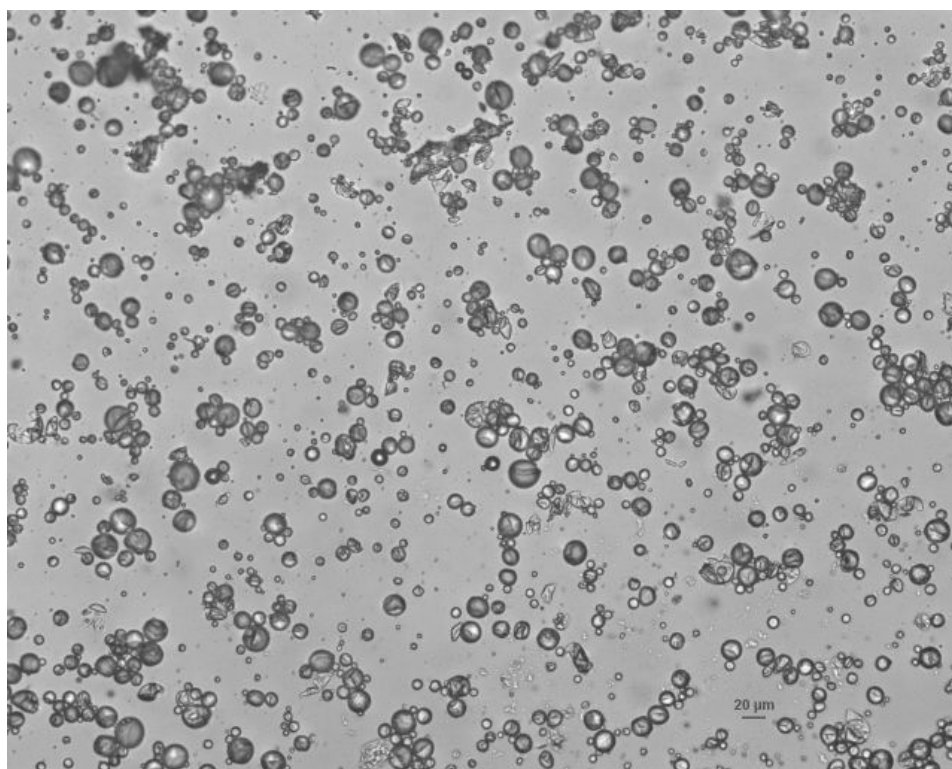


Fig. 3.4 An optical microscope image of paraffin(mp.58-60°C)microcapsules (using 10x objective)

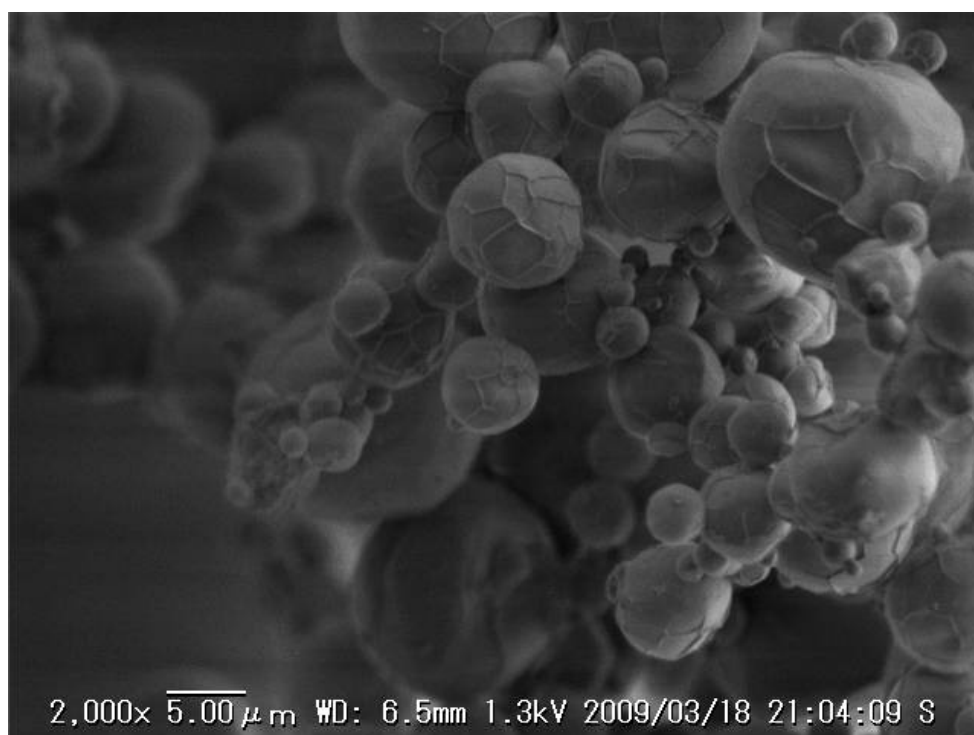


Fig. 3.5 SEM image of paraffin(mp. 50-52 °C) microcapsules

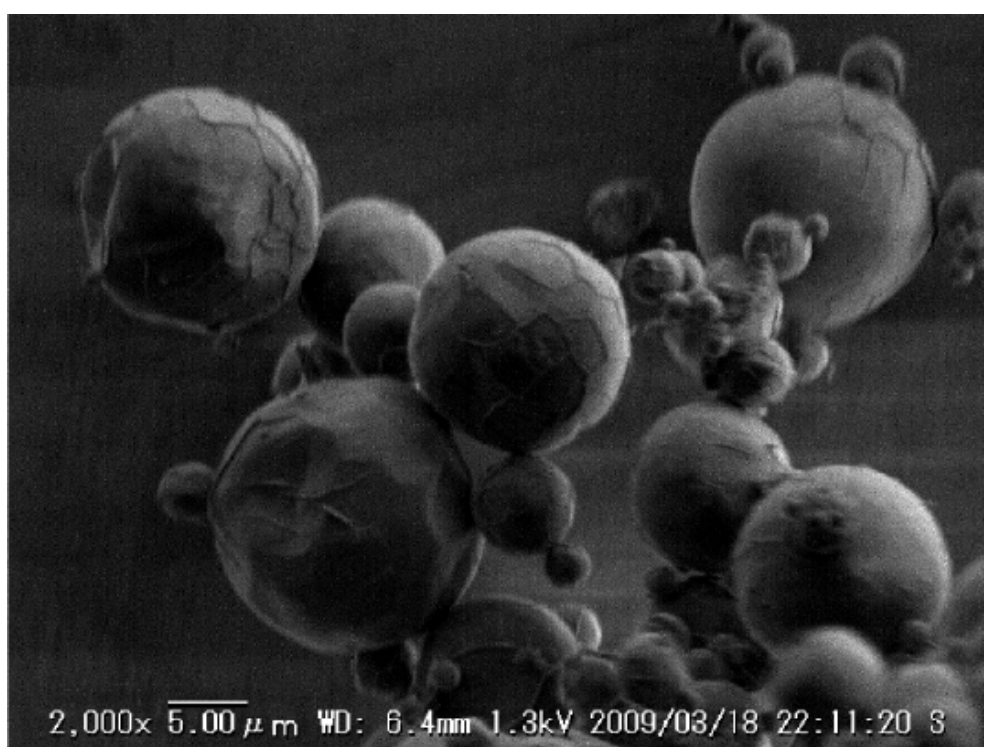


Fig. 3.6 SEM image of paraffin(mp. 58-60 °C) microcapsules



### 3.3.2 パラフィンカプセルの熱特性

Fig. 3.7 に融点 58-60 °C のパラフィンの DSC 曲線, Fig. 3.8 に融点 50-52 °C のパラフィン内包マイクロカプセルの DSC 曲線を示す.

融点 58-60 °C のパラフィンについて, Fig. 3.7 と Fig. 3.8 を比較すると, 5 K/min の吸放熱ピークについて, カプセル化パラフィンの方が吸放熱温度帯が広がっていることが挙げられる. カプセル粉末内部のパラフィンと, サンプルセルの測定部の間で熱の移動が律速されている事を示している.

融点 50-52 °C のパラフィンについて, Fig. 3.9 と Fig. 3.10 を比較すると, カプセル化することにより, 1, 2 K/min の低速加熱において, 43 °C 付近に小さな吸熱ピークが現れた. これは, ノルマンアルカン類のもつ回転相転移によるものと考えられる<sup>2 1)</sup>. 主なパラフィン類の融点と回転相転移温度を Table 3.1 にしめす. 43 °C 付近の放熱ピークは C22 のドコサンの凝固とも考えられるが, 単体の DSC 曲線では観測されていないため, やはり C23 ~ C25 の回転相転移と考えられる.

いずれのパラフィンの場合も, 5 K/min における吸放熱ピーク温度は, 単体の場合に比べ約 1 °C のズレがあり, 吸放熱ピークに達する時間に 10 数秒の遅れが発生していることがわかった.

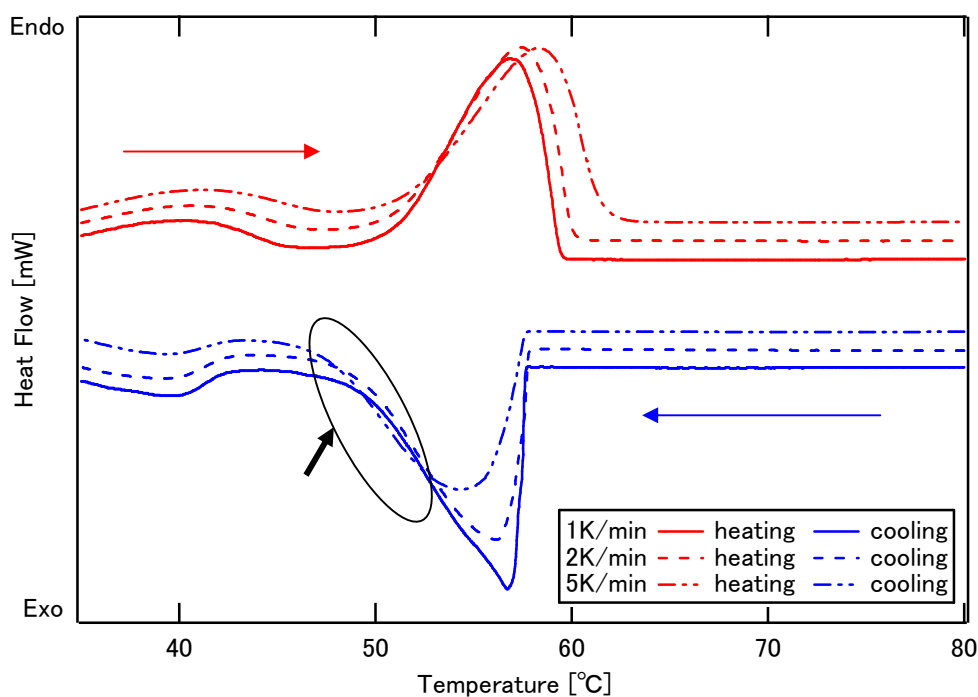


Fig. 3.7 DSC Curves of paraffin(mp.58-60°C): simple substance

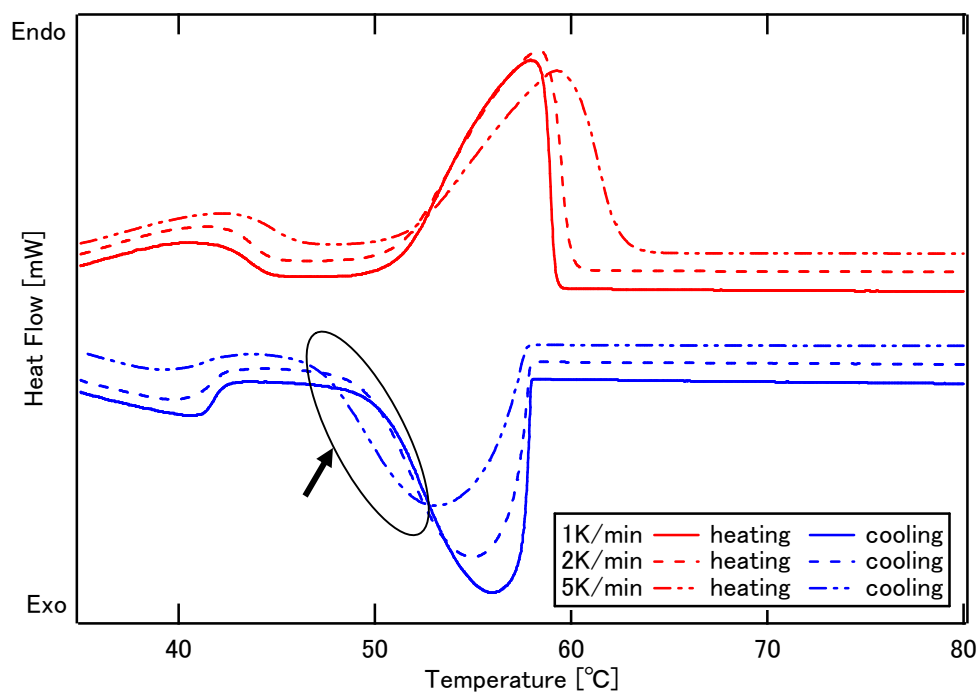


Fig. 3.8 DSC Curves of paraffin(mp.58-60°C): enmicrocapsuled

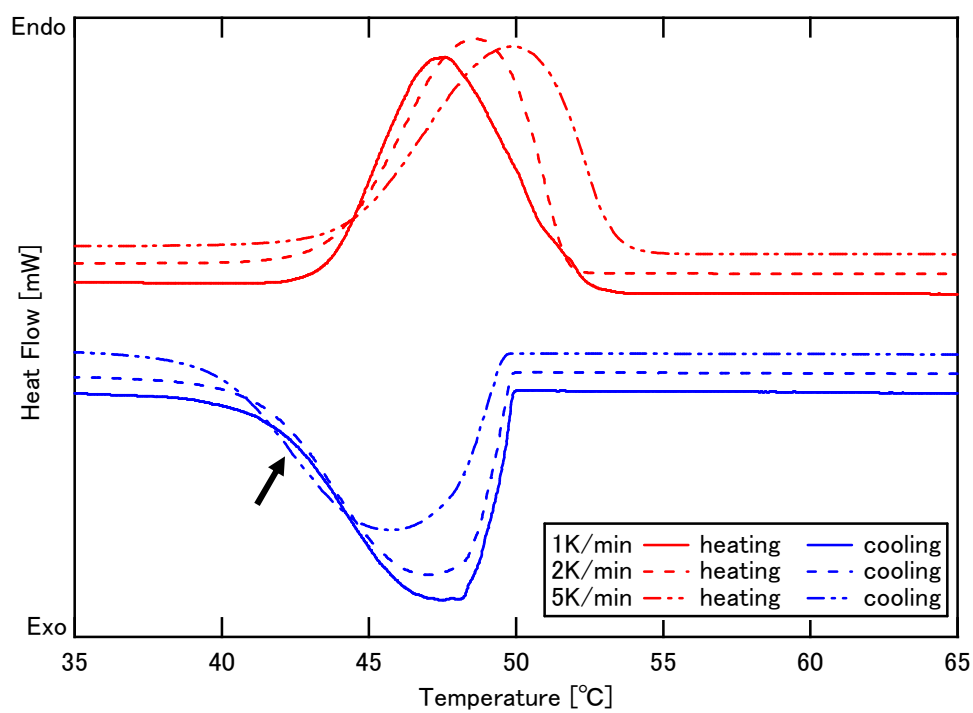


Fig. 3.9 DSC Curves of paraffin(mp.50-52°C): simple substance

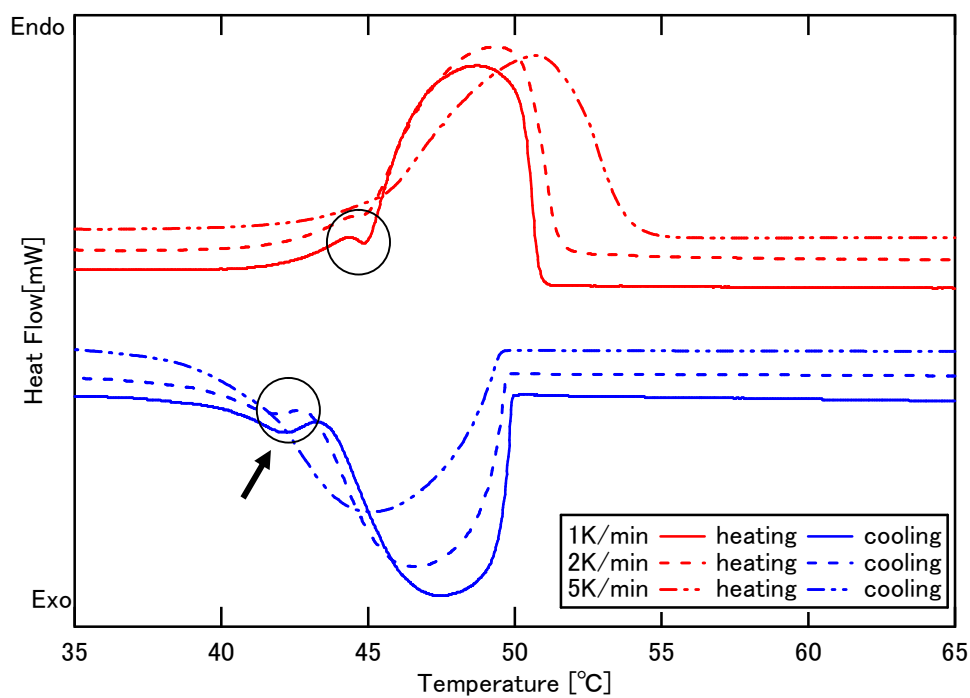


Fig. 3.10 DSC Curves of paraffin(mp.50-52°C): enmicrocapsuled

Table3.1 Melting points and rotation phase transition temperature of n-alkanes

	融点[°C] (回転相転移温度)	比重	融解エンタルピー [KJ/mol]
C16 ヘキサデカン	18	0.773	47.545
C17 ヘプタデカン	22(10.5)	0.777	40.164
C18 オクタデカン	28.0	0.7767	60.670
C19 ノナデカン	32(22.9)	0.7776	43.750
C20 エイコサン	36.6(36.2)	0.7755	46.710
C21 ヘンエイコサン	40.4(-)	0.7782	-
C22 ドコサン	44.4(42.3)	0.7778	47.801
C23 トリコサン	47.4(40.3)	0.7797	52.250
C24 テトラコサン	51.1(47.8)	0.7786	54.000
C25 ペンタコサン	53.3(46.7)	0.7785	56.750
C26 ヘキサコサン	57(52.6)	0.7753	60.0
C27 ヘプタコサン	60(47.1)	0.7776	60.417
C28 オクタコサン	61.6(57.5)	0.7792	63.385

NIST, Physical & Theoretical Chemistry Lab. Safety home pageより作成

### 3.4 考察

今回試作したカプセルは、Fig. 3.4 に示すように数  $\mu\text{m}$ ～20  $\mu\text{m}$  の範囲で様々な大きさに分布した。メラミン樹脂の重合反応中は、温度を 70  $^{\circ}\text{C}$  に保ち、融点 58-60  $^{\circ}\text{C}$ 、および融点 50-52  $^{\circ}\text{C}$  のパラフィンが融解した状態である。Fig. 3.4 は常温状態で撮影しており、芯物質のパラフィンは固化している状態である。Fig. 3.5, Fig. 3.6 はそれぞれ融点 50-52  $^{\circ}\text{C}$ 、融点 58-60  $^{\circ}\text{C}$  のパラフィンを内包させ製作したマイクロカプセルの SEM 写真である。いずれも表面に樹脂のシワが見られ、完全な球形からずれた形状のものも見られる。内包パラフィンが固化した際に体積が減少し変形したためと考えられる。合成直後のスラリーは、カプセルが良好に分散し、冷却後水面にパラフィンがほとんど析出しなかったため、使用したパラフィンは高い割合でカプセル化されたことが分った。

DSC による熱的挙動の測定では、高速での昇温・降温にカプセル化による時間遅れが発生すること、回転相転移と考えられる吸放熱ピークの増加が見られた。このうち時間遅れに関しては、カプセルの粒径が一樣ではなく、サンプルセル内で均等に分散しなかったことによってセル内に空隙が生まれたことによる効果も考えられ、メラミン樹脂による伝熱の悪化とは断定できない。単体では現れなかった吸放熱ピークに関しては、n-オクタデカン（融点 28  $^{\circ}\text{C}$ ）を用いたメラミンホルムアルデヒドマイクロカプセルのサイズ効果による回転相転移とする<sup>21)</sup>もあるが、この方法で作成したカプセルは径の分布が広いため、平均径を比較しての議論になっている。今回の製作実験では、マイクロカプセル化による大きな過冷却は出現せず、バルク単体と同じ温度で相変化することが確かめられた。

## 第4章 中空シリカマイクロカプセル

### 4.1 実験の概要

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 実験方法

#### 4.2.1 試薬および装置

ケイ酸ナトリウム溶液は水ガラス 3 号(キシダ化学,  $\text{SiO}_2$  28-30 wt%;  $\text{Na}_2\text{O}$  9-10 wt%), Tween80 (ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート) および Span80 (ソルビタンモノオレエート) は関東化学株式会社製, n-ヘキサンおよび炭酸水素アンモニウムは和光純薬工業株式会社製を使用した。

中速攪拌にはホットスターラ ESH-10 (AS ONE), 高速攪拌にはホモジナイザー AHG-160D (AS ONE) を使用する。

観察には第 3 章と同じく Nikon 製倒立顕微鏡 Ti-Eclipse を使用する。

#### 4.2.2 実験手順

実験は以下の手順で行った。実験のモデル図およびフローチャートを Fig4-1, 4-2 に示す。試薬量および手順は文献 3 5) を基にしている。

1) 100 ml メスフラスコを用いて 4 M ケイ酸ナトリウム水溶液を 18 ml 調製する。すなわち、ケイ酸ナトリウム溶液 83.23 g をとり、純水で 100 ml に調整する。この 4 M ケイ酸ナトリウム水溶液を 100 ml ビーカーに 18 ml 取る。

2) 300 ml ビーカーに 19.9 g 炭酸アンモニウム粉末と純水 125 ml を入れ 2 M 炭酸水素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 1.0 g, Span80 0.5 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) で調整した油相ビーカーに注ぎ、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

酸水素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.

この方法により, W/O/W エマルジョン界面でシリカが析出するため, 水ガラスは随時内水相 (WP-1) から供給され, 最終的には内部には水ガラスは無くなり, 水のみが残る.

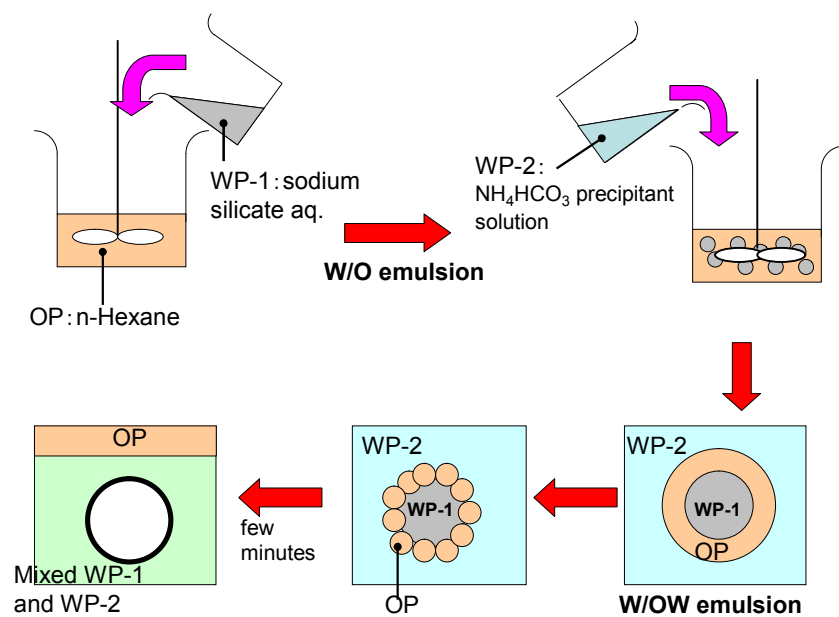


Fig. 4.1 Schematic of fabrication of hollow silica microcapsules by W/O/W Interfacial Reaction

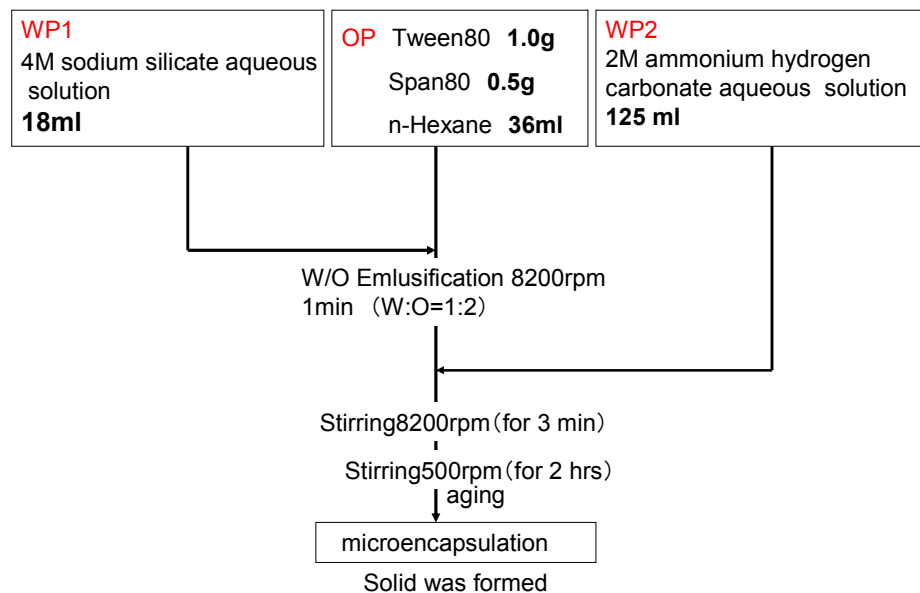


Fig. 4.2 Schematic flow chart for hollow silica microcapsule

#### 4.2.3 対実験手順

4.2.2 に示した実験方法の以下の点を変更して、カプセル径に与えるケイ酸ナトリウム水溶液濃度の影響を調べた。また、攪拌速度は高速の 15800 rpm にした。以下にその手順を示す。

- 1) 2 M, 4 M, 6 M の各濃度のケイ酸ナトリウム水溶液を調製する。
  - i) 4 M ケイ酸ナトリウム水溶液を 9 ml とり、水を加えて 2 M の水溶液 18 ml を調製する。
  - ii) 4 M ケイ酸ナトリウム水溶液をメスシリンダーに 18 ml 取る。
  - iii) ケイ酸ナトリウム溶液 22.4 g をとり、純水を加えてメスシリンダーで 6 M のケイ酸ナトリウム水溶液 18 ml を調製する。
- 2) 300 ml ビーカーに 19.9 g の炭酸水素アンモニウム粉末と純水 125 ml を入れ 2 M 炭酸水素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 0.5 g, Span80 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) で調整した油相ビーカーに注ぎ、常温で 15800 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 15800 rpm で攪拌させたまま、そこに炭酸水素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。



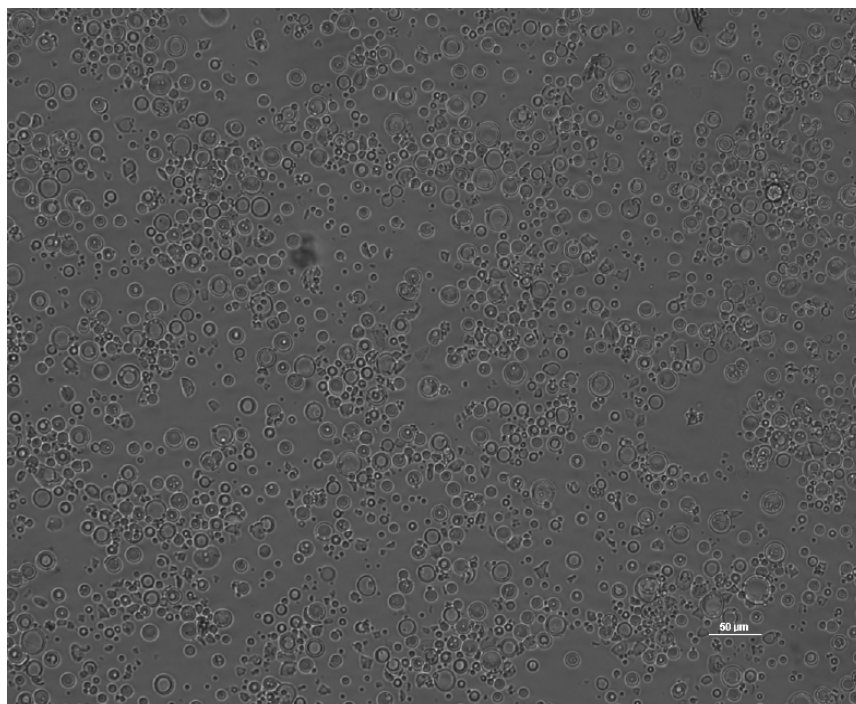
### 4.3 実験結果

W/O/W エマルジョン系における界面重合法により，収率よく中空シリカマイクロカプセルが製作できた．以下に各項目ごとに結果を示す．

#### 4.3.1 カプセル画像（光学顕微鏡明視野画像，SEM 画像）

Fig. 4.3 に光学顕微鏡明視野画像，Fig. 4.4 に SEM 画像を示す．SEM 観察により，表面および断面の観察を行った．Fig. 4.3，Fig. 4.4 (A) から分るように，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. 4.4 (B) に示すように，乾燥後のカプセル粉末にショックを与えて破断させたカプセルを撮ることにより中空の確認を行った．この破断させたカプセルの SEM 画像から，カプセル断面画像を観察した．画像解析により，代表的なカプセルはその直径の 5～20%の厚さの殻を持っていることがわかった．

(A)



(B)

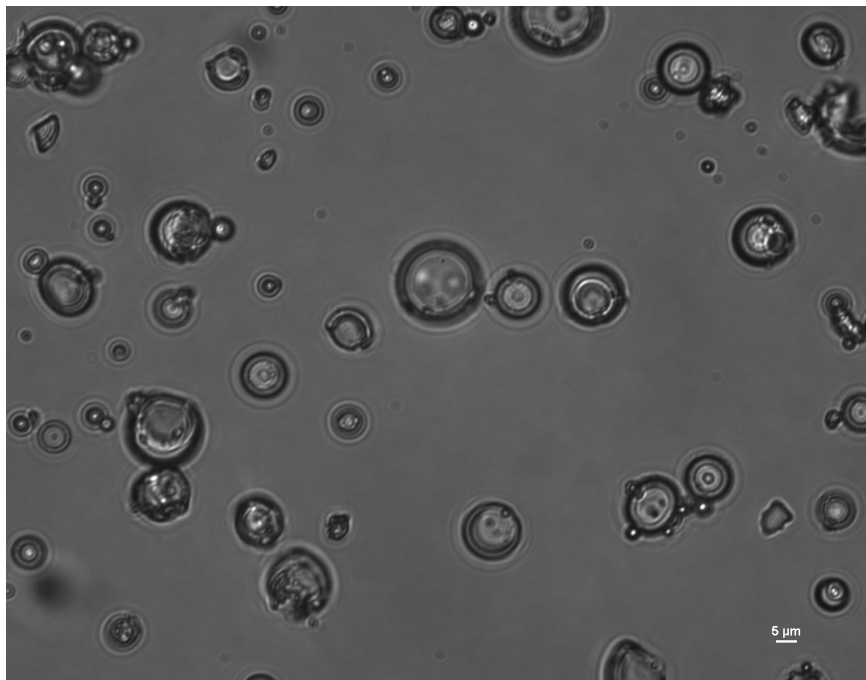
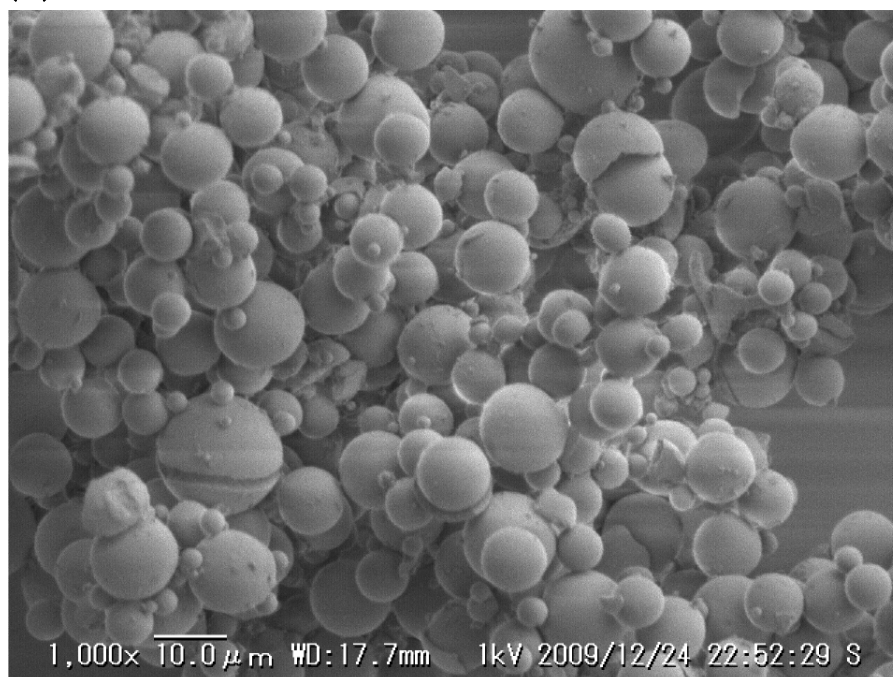


Fig4-3 Optical microscope images of silica microcapsules  
The length of the bar is (A)50  $\mu$  m (B)5  $\mu$  m

(A)



(B)

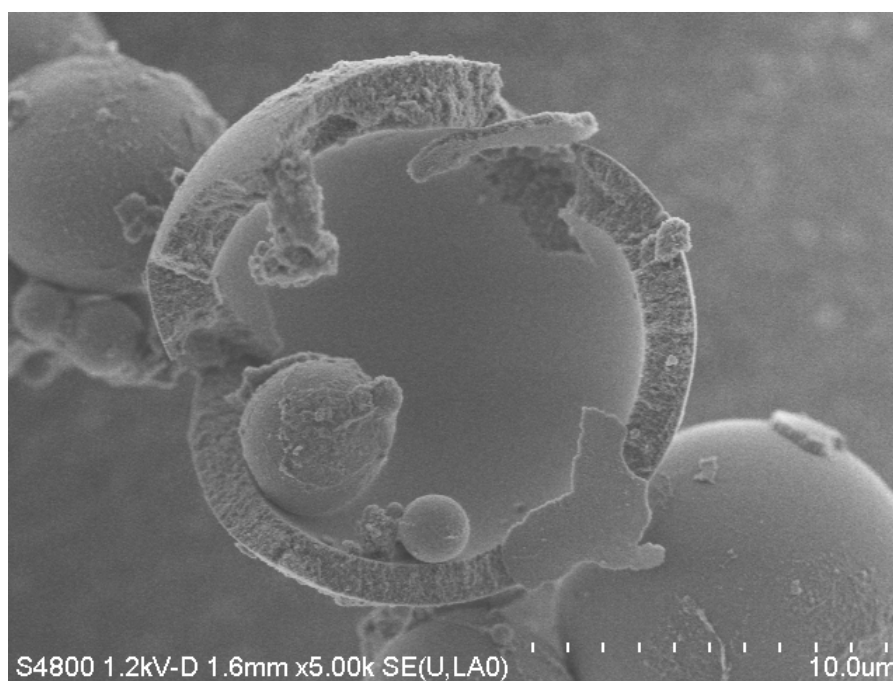


Fig. 4.4 SEM images of hollow silica microcapsules (A)intact (B)broken

#### 4.3.2 カプセル外径の分布

Fig. 4.5 には画像解析によって得られたカプセル径の分布を示した。分布を得るために使用した画像中のカプセルの有効サンプル数は 402 個で、その個数平均直径は  $6.91\ \mu\text{m}$  である。

これは同じ試料, 同じ攪拌速度で合成した先行研究<sup>3.5)</sup>のカプセル外径より, およそ  $5.6\ \mu\text{m}$  小さい。W/O/W 系の作成において, W/O 分散系を攪拌によって維持することで, 平均外径を小さくすることが可能であることが分かった。

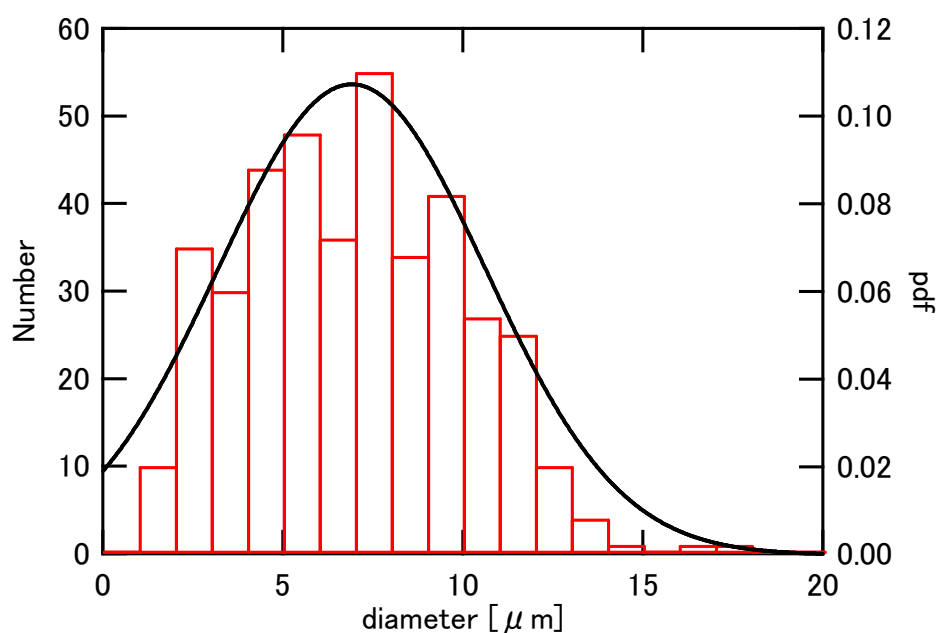


Fig. 4.5 Particle size distribution of silica microcapsules

### 4.3.3 細孔分布

Fig. 4.6. は、カプセル殻の断面を高倍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. 4.7 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  $6.06 \text{ nm}$  と推算された。Fig. 4.8 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  $2 \sim 10 \text{ nm}$  の範囲で分布していることがわかる。

BJH 法の計算は以下のように行われている<sup>37)</sup>

液体窒素吸着温度 (77 K) における吸着において、細孔径および細孔容積は次式で計算される。

$$r_m = \frac{0.953}{\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)} \quad \text{ただし } r_m \text{ はメニスカス半径}$$

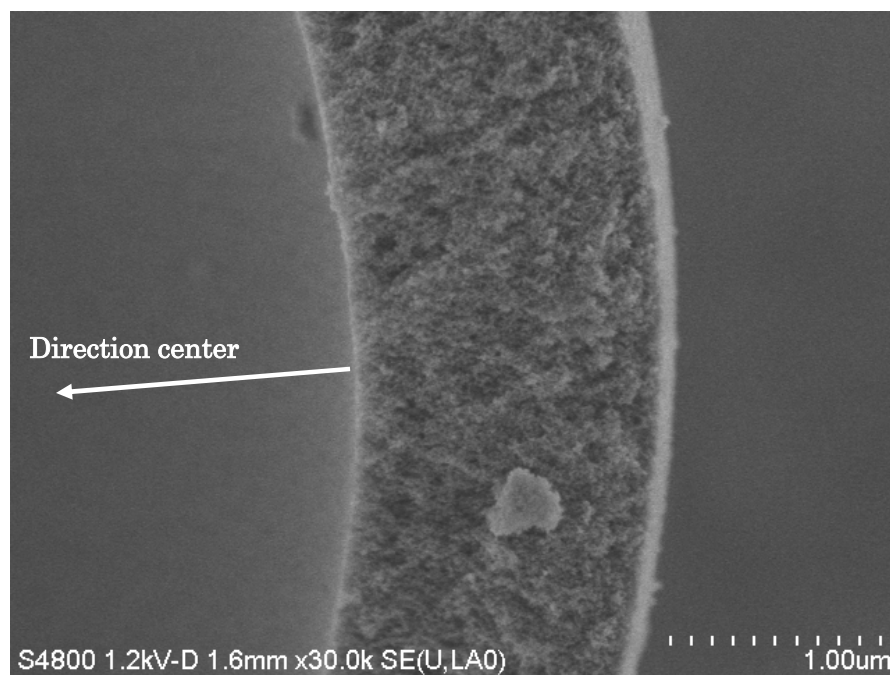
$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} c_j A_{pj} \quad \text{ただし } c = \frac{\bar{r}_p - t_r}{r_p}, \quad R_n = \frac{r_{pn}^2}{(r_{k_{n-1}} + \Delta t_n)^2}$$

メソポアがシリンダー形状と仮定した場合の細孔半径は、その圧力における吸着層の厚み  $t$  とメニスカス部分のコア半径  $r_k$  の和として表され、

$$r_p = t + r_k$$

細孔壁面の面積は  $A_p = \frac{2V_p}{r_p}$  である。

(A)



(B)

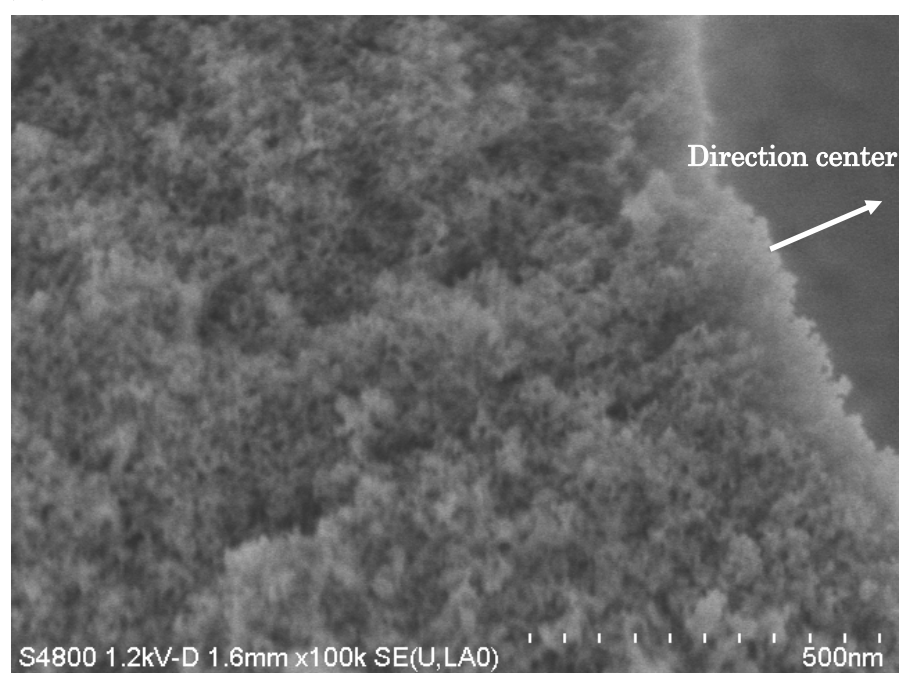


Fig. 4.6 SEM images of cross section of hollow silica microcapsules

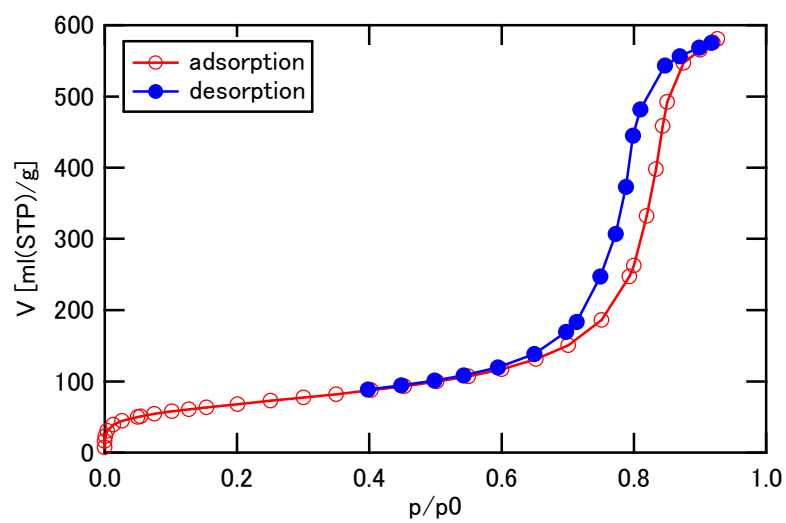


Fig. 4.7 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of a silica microcapsule

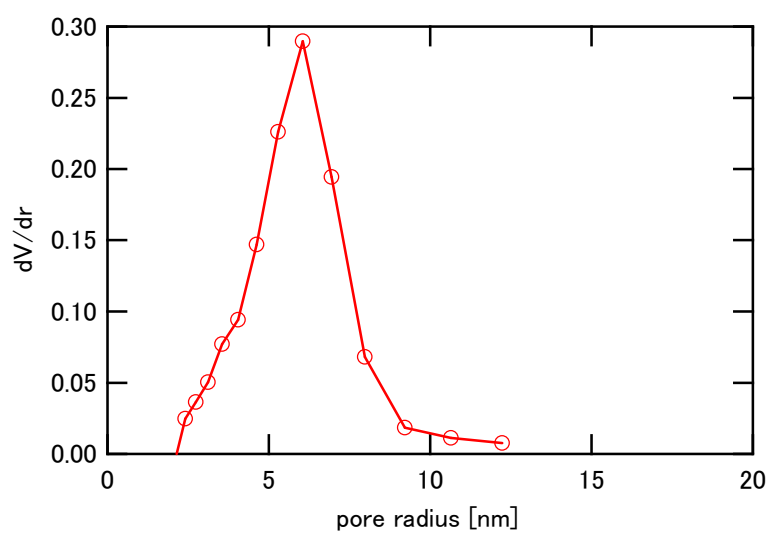


Fig. 4.8 Pore size distribution calculated by BJH method

#### 4.3.4 ケイ酸ナトリウム水溶液濃度の影響

Fig. 4.9 に、2 M、4 M、6 M のケイ酸ナトリウム水溶液で作成した中空シリカカプセルの光学顕微鏡画像と、その画像解析により得られたカプセル外径の分布を示す。

ケイ酸ナトリウムの濃度の増加とともに、平均径が大きくなっていることが分かる。ケイ酸ナトリウム濃度の増加と共に、必要とする沈殿剤・炭酸水素アンモニウム水溶液の量も増し、シリカ析出に時間がかかったことが、平均径が増加する原因と考えられる。

また、標準偏差を平均値で割った CV 値は、6 M で 51.1 %に対し 2 M では 23.8%であり、2 M において均一なカプセルができていることを示している。



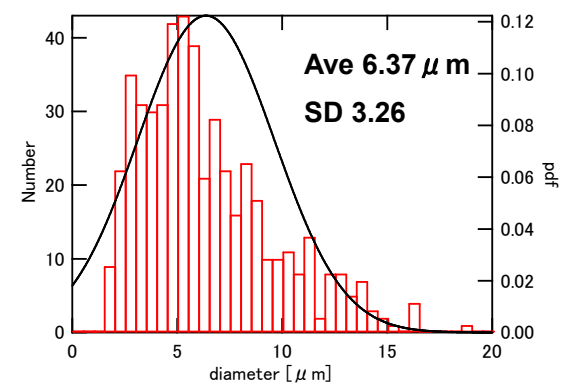
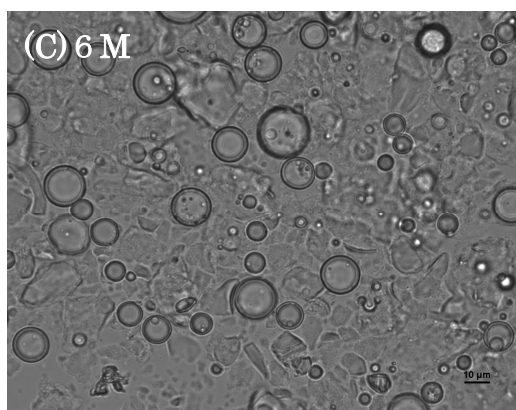
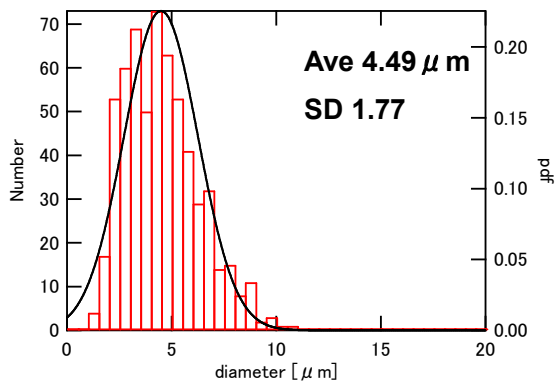
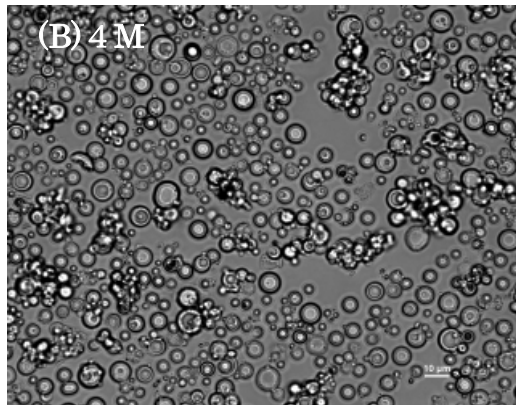
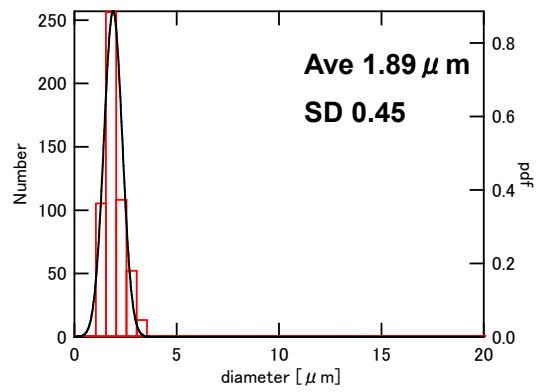
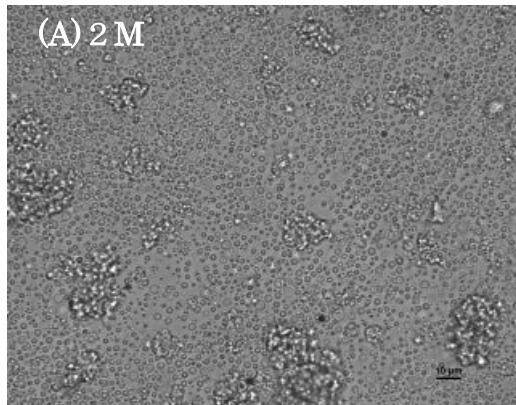


Fig.4.9 Optical microscope images (left) and Particle size distribution (right) of silica microcapsules in case of various concentration of sodium silicate

## 4.4 考察

### 4.4.1 カプセル表面画像

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にあたって、W/O 分散系の調製は極めて重要である。今回の条件の W/O 分散系は、攪拌停止 3 分後には油層は半分が分離してしまう。これはシリカ膜の成長時間内（3 分以内）に液滴が多数合一することを意味し、最終的に生成するカプセル径の増加、および W/O/W 系の分散の低下による収率の悪化を招く。

今回の製作実験は、はじめ W/O 分散系溶液を沈殿剤溶液に注ぐ方法で行った。この方法では、不十分な W/O/W 分散系の内水相からもれたケイ酸ナトリウム溶液が、一気に外水相と反応してしまい、球殻を形成せずに板状に析出し、正常に合成されたカプセル表面に付着する様子が観察された (Fig. 4.10)。最表面が滑らかな面を持っていない。液液界面を持つ W/O 分散系は、界面活性効果が固液界面ほど強くは得られないため、動的特性を持つてしまう。W/O 分散液を沈殿剤溶液に注ぐ方法では一旦攪拌を停止するため、W/O 分散が不十分になり収率が悪くなってしまった。そこで今回のように一定速度で高速攪拌を続けているなかに沈殿剤溶液を注ぎ込むことで、W/O 分散系を維持したままカプセルの合成を行った。これにより、Fig. 4.10 のようにカプセル表面に細かな板状のシリカが付着することなく、収率が向上した。分散系が動的特性を持つため、攪拌時の投入エネルギーや攪拌容器の形状などによっても分散具合が変化する。先行研究にはケイ酸ナトリウム水溶液の濃度低下によるカプセル径の減少も報告されている<sup>3,5)</sup>が、同時に殻の厚さも低下するため機械的な強度を考えると好ましくない。

### 4.4.2 カプセル外形分布

4.3.1 でも述べたとおり、今回の方法では W/O 分散系作成時の 8200 rpm での攪拌を、W/O/W 分散系作成時にも継続して続けている。この高速攪拌の維持により、平均径が従来の報告より 40 %以上小さいカプセルが得られた。攪拌条件を改善することで、収率とサイズをコントロールすることが可能である。平均径を小さく均一に作成するためには、ケイ酸ナトリウムの濃度を小さくすることが有効である。

### 4.4.3 細孔径分布

今回、平均細孔直径は約 12 nm と推算され、その細孔は断面を通じてカプセル外側から内側まで分布しているため、細孔を通じた物質の導入および放出が可能であることが分かった。将来的に合成語のマイクロカプセルの細孔を通じて蓄熱材を導入することを考えると、カプセルの強度が重要になる。それは蓄熱材の相変化による体積変化に対する強度でもあり、耐熱強度でもあり、そして物理的な衝撃に対する強度でもある。メソ細孔を持つ中空シリカマイクロカプセルの強度を評価するには、カプセル径と膜厚を制御する必要がある。ケイ酸ナトリウム濃度、水油混合比や添加物による粘度の調整などによって W/O 単一分散が実現すれば、内水相の含有シリカ量が一定となり、膜厚が制御しやすくなる。これには、合成温度や親油性界面活性剤の量などを考慮する必要があると考えられる。

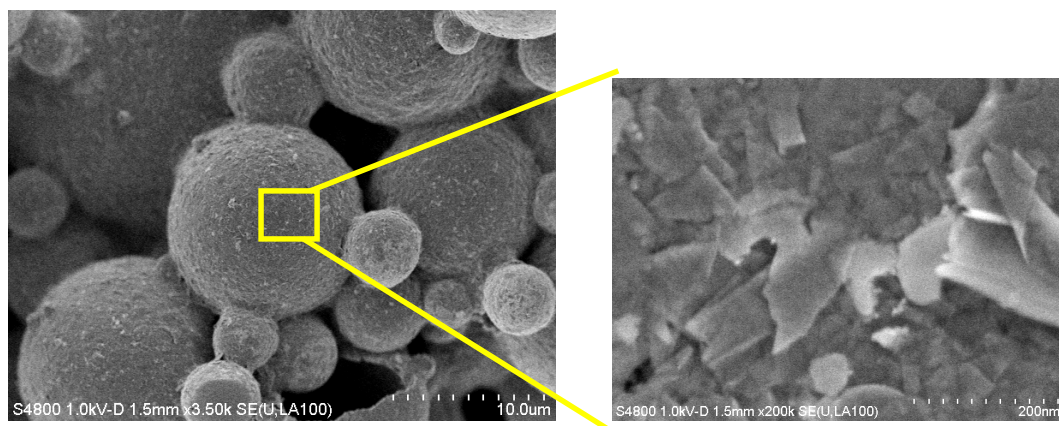


Fig. 4.10 Silica microcapsule synthesized by pouring W/O mixture into precipitant solution

## 第5章 結論

今回の研究では、蓄熱システムの成立性、直接蓄熱材内包蓄熱マイクロカプセルの熱的特性について調査し、合成後に分子封入が可能な中空シリカマイクロカプセルの製作を行った。

### 1) エリスリトールを蓄熱材とした車載蓄熱システム

#### ・潜熱蓄熱量の維持

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。すなわち、PCM 融点よりも高い温度の状態で蓄熱過程を終え、熱損失過程でも融点を維持することが放熱過程において十分な昇温を得るために必要である。

#### ・装置の性能、運転方法

熱伝達率等の伝熱特性を高めることよりも、熱入力開始時刻を早めることが効果的である。また、熱入力開始時刻が 30 秒後の場合、放熱開始 30 秒後までに LLC 冷却剤の温度なるべく上昇させると 2 分後の温度が効果的に上昇する。このためには、蓄熱材の量を増やすよりも、蓄熱材の温度をなるべく高温に保つほうが効果がある。

### 2) パラフィン内包蓄熱マイクロカプセルの熱的挙動

#### ・製作過程

従来の方法ではメラミン樹脂合成時に上昇する pH の制御が難しい。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。

#### ・吸放熱特性

融点 50-52℃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、カプセル化の有無に関して吸熱過程ではほとんど差が見られないが、吸熱過程ではカプセル化することにより吸熱ピーク温度が下がる。

### 3) 中空シリカマイクロカプセルの製作

#### ・分散過程

O/W 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、カプセルの収率が向上し、平均外径が減少した。また、滑らかな表面のカプセルが得られた。高速攪拌時にはケイ酸ナトリウムの濃度により平均径をコントロールすることが可能である。

#### ・細孔分布

合成したカプセルはメソ細孔構造を持っており、断面には内部から外部まで空孔が分布している。窒素吸着によって算出された表面細孔の平均半径は 6.06 nm であった。

## 参考文献

1. 資源エネルギー庁, 「総合エネルギー統計」, **2009**
2. 瀧本正民: 最適化シンポジウム講演論文集, **2002(5)** 47-52.
3. 神谷宗宏: 久保 馨電気学会論文誌 D, 産業応用部門 120 巻 11 号, **2005**, 1251-1556
4. トヨタ自動車株式会社: 新型プリウス技術広報資料, **2009**
5. 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, **2005**, 10(1), 88-95.
6. 鈴木胖・伊東弘一: エネルギー貯蔵システム, エネルギー・資源学会, **1992**
7. 架谷昌信・神沢淳: 蓄熱技術—理論とその応用 第Ⅱ編「潜熱蓄熱, 化学蓄熱」, 化学工業会, **2001**
8. 遠藤正雄・星野誠: 冷凍, **1987**, 62 (715), 481-486.
9. 谷野正幸, 白石裕紀, 林利雄, 小此木時雄, 岡田孝雄: 空気調和・衛生工学, **1990**, 64 (7), 559-563.
10. 関信弘, 蓄熱工学 2 応用編, 森北出版, **1995**
11. 日本伝熱学会: 普及版 環境と省エネルギーのためのエネルギー新技術体系, NTS, **2003**
12. 垣内博行: エネルギーの貯蔵・輸送 第3編第1章, NTS, **2008**
13. 丸岡伸洋, 安田昌弘, 秋山友宏, **2006**, 特開 2006-96874.
14. 田中真人: ナノ・マイクロカプセル調製のキーポイント, テクノシステム, **2008**
15. 近藤保他: 最新マイクロカプセル化技術, イーティーエス, **1987**
16. G. Matoba, S. Shioi and M. Miyake, **1984**, JP patent S59-162943.
17. A.F. Regin, S.C. Solanki and J.S. Saini, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2008**, 12, 2438-2458.
18. J. Su, L. Ren, L. Wang, *Colloid Polym Sci.* **2005**, 284, 224-228.
19. X. Zhang, Y. Fan, X. Tao, and K. Yick, *Materials Chemistry and Physics* **2004**, 88, 300-307.
20. X. Zhang, X. Tao, K. Yick and X. Wang, *Colloid Polym Sci.* **2004**, 282, 330-336.
21. X. Zhang, Y. Fan, X. Tao, K. Yick, *J Colloid and Interface Sci.* **2005**, 281 299-306.
22. W. Li, J. Wang, X. Wang, S. Wu and X. Zhang, *Colloid Polym Sci.* **2007**, 285, 1691-1697.
23. 小石眞純他: 造る+使うマイクロカプセル, 工業調査会, **2005**
24. A. Kumer, V. Katiyar, *Macromolecules.* **1990**, 23, 3729-3736.
25. 木下裕基, 平成 18 年度東京大学修士論文
26. 石黒守, **1993**, 特開平 5-163486.
27. 石黒守, **1999**, 特開平 11-152466.
28. 石黒守, **2003**, 特開 2003-246977.

- 2 9 . 豊川卓也, 前中寛, 大村貴宏, **2004**, 特開 2004-203978.
- 3 0 . J. Bertling, J. Blömer and R. Kümmel, *Chem. Eng. Technol.* **2004**, 27,829.
- 3 1 . F. Caruso, R. A. Caruso and H. Möhwald, *Chem Mater.* **1999**, 11, 3309-3314.
- 3 2 . S.B. Yoon, J.Y. Kim, J.H. Kim, S.G. Park, J.Y. Kim, C.W. Lee and J.S. Yu, *Curr. Appl. Phys.* **2006**, 6, 1059-1063.
- 3 3 . Z. Teng, Y. Han, J. Li, F. Yan and W. Yang, *Microporous and Mesoporous Materials.* **2010**, 127, 67-72.
- 3 4 . W. Li , M.O. Coppens., *Chem.Mater.* **2005**, 17,2241-2246.
- 3 5 . M. Fujiwara, K. Shiokawa, Y. Tanaka and Y. Nakamura, *Chem.Mater.* **2004**, 16, 5420-5426.
- 3 6 . 下崎 隆司, 田淵 訓久, 佐藤 康之, **2002**, 特開 2002-105133.
- 3 7 . BELSORP 取扱説明書, BELJAPAN.INC, **2006**