

令和 3 年 5 月 7 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04699

研究課題名(和文) 冷えない蓄熱ウェアを目指した水ナノ空間閉じ込め効果による透明蓄熱粒子の微構造設計

研究課題名(英文) Microstructure control of water-contained nanoparticles for thermal storage

研究代表者

高井 千加(山下)(Takai, Chika)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：30599056

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：テンプレート選定、シェル微構造設計を検討した。水溶性ポリアクリル酸は塩基存在下、アルコール中に凝集体を形成する。これをテンプレートとしシリカコーティングすると、ポリアクリル酸水溶液を内包したシリカ中空粒子ができる。塩基の種類を変えるとポリアクリル酸凝集体の大きさが変わる。小角X線散乱を用い、水酸化ナトリウム存在下では低密度、アンモニア存在下では高密度凝集体ができることが確認できた。シリカシェルは、シリカ源濃度、反応系のpH、反応温度、時間、熱処理工程を組み合わせ、比表面積の顕著な増大、結晶化が確認できた。内包した水を外部へ放出させないためには、このような物理的、化学的工夫が必要となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水を内包した粒子を作ること、高次目標として発汗量が多くても冷えない蓄熱ウェアの開発を目指す。粒子構造設計に加え、繊維の微構造および繊維上に固定化する粒子の分散状態を制御することで、ナノ空間における水分子運動の制限、粒子外壁(シェル)と水との相互作用が吸収波長を広範囲化し蓄熱効率を上げる。

研究成果の概要(英文)：The aggregates of poly(acrylic acid) with base in alcohol can be template for hollow silica nanoparticle. The base species, silica source concentration, pH, heating condition, etc. affect silica shell formation and that contributes to confine water in the hollow interior.

研究分野：粉体工学

キーワード：シリカ 中空粒子 水 シェル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

保温機能付ウェア着用により冬場暖房温度を低下でき、エネルギー消費、CO₂ 排出量削減につながる。「ヒートテック®」に代表される吸湿発熱ウェア[1,2]は、人体から発する水蒸気を繊維が吸収し水蒸気凝縮時の発熱で体を暖める。凝縮し液体となった水は蒸発する際周囲の熱を奪う(気化冷却)。これを防ぐため、直径 50 μm 程度の太い繊維に空間を設け保温性付与しているが、発汗量が多い運動時は保温機能が追いつかない。申請者はこれまで種々のナノサイズ細孔(>50 nm のマクロ孔、2-50 nm のメソ孔、<2 nm のマイクロ孔)を有するシリカ中空粒子(図 1)を設計し、シリカシェル(サイズ、厚み、密度 24))や表面の物理的特性(親水性、疎水性)の違いが“超”断熱性(樹脂の 10 倍以上)、透明性(可視光透過率 90%以上)、光拡散性(現行品の 20%改善)、防錆性(240 時間耐久確認)の発現への寄与を報告した。ナノサイズの狭い空間に存在する空気分子の運動性が大気中のそれとは異なり制限されていること、シェル内表面のポテンシャルが大きく空気分子を吸着しやすいことが高機能発現の因子と考えている。そしてシェルを構成する分子結合に存在する欠陥が熱振動散乱により熱伝導を妨げ、超断熱性を発現したと結論づけた。水のように共有結合を持つ分子は赤外線を吸収し熱に変換する。水を中空粒子内に封入すると赤外線を吸収し自ら発熱するが、粒子外に排出(蒸発)しないため気化冷却は起こらない。分子によって吸収波長、吸収量が異なり、例えば CO₂ 内包粒子と水内包粒子を組み合わせれば、広範囲の赤外波長を吸収する高効率蓄熱粒子が可能と考え本研究を着想した。特に水は環境、人体への負荷がなく、赤外吸収-熱変換効率は著しく高い(CO₂ の約 100 倍)。蓄熱粒子を練り込んだ繊維は直径数 μm ~ 数 100 nm と微細化でき、薄い生地でも暖かさを維持できる。汗はこれらの機能と関係なく外気へ逃がすことができ、従来の問題を解決できる。さらに粒子は可視光透明であるためデザイン性を損なわない。

引用文献:[1] 特許第 4258259 号(東レ(株))[2] 特許第 4078540 号(東洋紡績(株))

2. 研究の目的

発汗量が多くても冷えない蓄熱ウェアを高次目標としたナノ空間に水を閉じ込めた機能性粒子の作製と微構造設計を目的とする。

3. 研究の方法

水溶性高分子であるポリアクリル酸-塩基水溶液がアルコール中でナノサイズの凝集体を形成することを利用し、これをテンプレートとしてシリカシェルを形成させる。このとき、シェルのサイズや微構造を設計することで、水を閉じ込めることを試みる。

4. 研究成果

2018 年度

水との親和性が高いテンプレートの選定及び、固体シェルの微構造設計について検討した。水溶性であるポリアクリル酸は、アンモニアや水酸化ナトリウムなどの塩基が存在すると、アルコール中に小さな凝集体を形成する。これをテンプレートとしてシリカをコーティングすると、ポリアクリル酸水溶液を内包したシリカ中空粒子ができる。用いる塩基の種類を変えると、ポリアクリル酸凝集体の大きさが変わることも分かっている。小角 X 線散乱を用いて、水酸化ナトリウム存在下では低密度、アンモニア存在下では高密度な凝集体ができることが確認できた。シリカシェルはゾルゲル法を用いて作製している。シリカ源濃度、反応系の pH、反応温度、時間を組み合わせることで、比表面積の顕著な増大が確認できた。これは、顕微鏡観察では確認できない微小空孔の存在を示唆している。反応系の pH を上げ、反応時間を長くすると、緻密なシェルができる。また、有機官能基を持つシリカ源と混合すると、シリカシェルに疎水基が複合化される。内包した水を外部へ放出させないためには、このような物理的、化学的工夫が必要となることがわかった。これらの粒子内部に、水またはポリアクリル酸が残存していることは、熱重量減少により確認済である。

2019 年度

価数の異なるイオン種をテンプレート内に溶解させ、微構造設計を試みた。その結果、粒子径や微小空孔の大きさを制御できることを明らかにした。具体的には、価数が大きいカルシウムイオンが存在するとき、テンプレートの運動性が抑制され“硬い”テンプレートができるため、テンプレート径が小さくなり、また、緻密なシリカシェルが形成する。これらの成果を Perspective paper として Advanced Powder Technology に Hollow silica nanoparticle; tiny pore with big dreams として論文化した。

2020 年度

中空構造を維持したまま、シェルのみを結晶化させる条件を見出すことを試みた。ポリアクリル酸、アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液の混合液をアルコール中に滴下し、ナノサイズ

の凝集液滴を形成させ、これをテンプレートとした。テンプレート液にシリカ源としてテトラエトキシシラン (TEOS) をゆっくり滴下し、室温中、18 時間攪拌し、コアシェル粒子を合成した。コアシェル粒子を乾燥後透過型電子顕微鏡で観察すると、シェル内部にテンプレートと思われる構造が確認された。コアシェル粒子に蒸留水を加えてテンプレートを除去後に顕微鏡観察すると、テンプレートと思われる構造は消失していた。コアシェル粒子を 800 °C、5 分/min、空气中で熱処理すると、粒子構造は消失し、クリストバライトに見られる針状生成物が確認された。一方、テンプレート除去後の粒子を同様に熱処理すると、中空構造が維持されていた。以上のことから、800 °C 熱処理により結晶化は起こるが急激な結晶成長により中空構造が崩壊することが分かった。そこで熱処理工程を見直し、成長抑制を試みた。シリカナノ粒子を結晶化させた先行文献を参考に 250 °C、500 °C、800 °C と段階的に昇温させたところ、針状生成物が抑制され、変形はしているが中空構造の一部が残った粒子ができることを確認した。さらにシェル構造の崩壊を抑制するため、TEOS 量増加によりシェル厚を厚くしたところ、800 °C 熱処理後も中空構造を維持できていることが確認できた。

繊維への複合化を目的とし、繊維の三次元構造を把握する評価技術の開発を並行して進めている。機械的処理を施した繊維表面の活性化を、水蒸気吸着および時間領域核磁気共鳴 (TD-NMR) を用いて確認した (Cellulose 誌および粉体工学会誌に掲載)。これは、本研究で作製した粒子を担持させるサイトとなり得ると考える。繊維と粒子の相互作用を高める表面改質技術および改質量定量分析技術の開発を試みている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Takai-Yamashita Chika, Fuji Masayoshi	4. 巻 31
2. 論文標題 Hollow silica nanoparticles: A tiny pore with big dreams	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Powder Technology	6. 最初と最後の頁 804 ~ 807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.appt.2019.11.034	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takai-Yamashita Chika, Sato Emiko, Fuji Masayoshi	4. 巻 37
2. 論文標題 NMR as a Tool to Characterize the Aggregation Structure of Silica Nanoparticles in a Liquid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 KONA Powder and Particle Journal	6. 最初と最後の頁 233 ~ 243
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14356/kona.2020012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takai-Yamashita Chika, Ando Masafumi, Razavi-Khosroshahi Hadi, Fuji Masayoshi	4. 巻 566
2. 論文標題 Oxidation/reduction control of the V02 nanoparticle in the nano-confined space of the hollow silica nanoparticle	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 134 ~ 140
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2018.12.056	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 3件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 高井千加, 藤 正督
2. 発表標題 マルチスケール構造制御による シリカナノ中空粒子の機能発現
3. 学会等名 第7回サイエンスフォーラム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chika Takai
2. 発表標題 Multi-scale structure control of hollow/skeletal silica nanoparticles
3. 学会等名 19MICC & ICPAC Langkawi 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高井千加, 長嶺英範, 藤 正督
2. 発表標題 ミクロ相分離を用いた三次元シリカ粒子網目構造の形成
3. 学会等名 第56回粉体に関する討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高井千加, 藤 正督
2. 発表標題 小さな孔に大きな夢が詰まったナノサイズシリカ中空粒子の合成と複合化
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2020年秋季大会 (第126回講演大会) (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 無機塩 - 高分子電解質の相互作用を利用した分散ナノシリカ中空粒子の製造法	発明者 藤正督, 高井千加, ラザヴィ ホソロ シャヒ ハディ, 中	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特開2020-040858	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------