

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05228

研究課題名(和文)高耐熱性を有する蓄熱結晶性ゲルマイクロ「カプセル」の創製

研究課題名(英文)Thermal-energy crystalline gel microcapsules with high thermal stability

研究代表者

宮 瑾 (Gong, Jin)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：30631759

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：近年、安全で安心便利なエネルギー貯蔵技術の相変化潜熱蓄熱材が非常に注目されている。相変化蓄熱材が内包されたマイクロカプセルは、床暖房、寝具など、様々な産業分野において用いられている。しかし、既存の蓄熱カプセル作製する技術のほとんどは、パラフィン等の低分子相変化材料を内包するため、カプセル壁の破壊、芯物質の漏洩、さらに、パラフィンの引火の危険性等の問題がある。こうした問題を根本的に解決するために、本研究では、ゲルの三次元網目構造に結晶成分を導入することにより、芯物質漏洩の問題が存在しない高耐熱性を有する蓄熱結晶性ゲルマイクロ「カプセル」(粒子)の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、新しい方法で、シェルとコアの境界をなくした新しい構造を有する結晶性ゲルマイクロカプセル(C-gel MC)を提案し、開発を行った。C-gel MCでは、内包するものは、壁材と同じく架橋した高結晶性ゲルから構成しており、充填や漏洩の問題自体が存在しない。本研究のC-gel MCは、従来技術におけるシェル破壊、芯物質の漏洩、パラフィンの引火の危険性等の諸問題を根本的に解決できる。さらに、C-gel MCの網目・結晶構造 機能の相関性を解明することで、新規高耐熱性蓄熱材の分子設計に学術的に重要である。

研究成果の概要(英文)：Low thermal stability and the shortage of core leakage strongly limit the application of conventional energy storage microcapsules. This study focuses on a novel strategy to develop a new phase change material with excellent thermal durability without core leakage, which is P(BeA-co-MMA) copolymer microcapsule with crystalline n-alkane side chains. Under the protection of polymer main chains as the shell or skeleton structure on a nano-scale, the crystalline side chains as the core will no longer suffer loss and will maintain stability in use. The P(BeA-co-MMA) microcapsules provide energy storage capacity in the temperature range of 48-62 °C with the highest enthalpy of 105 J/g. The 5% weight loss temperature is more than 315 °C, which is high enough to withstand the general polymer processing temperature to open the possibility of developing energy storage modified fiber and polymer materials as functional fillers.

研究分野：高分子・有機材料科学

キーワード：蓄熱 高耐熱性 結晶性ゲル カプセル

1. 研究開始当初の背景

近年、安全で安心便利なエネルギー貯蔵技術の相変化潜熱蓄熱材が非常に注目されている。相変化潜熱蓄熱材は、物質の状態が変わる際に、吸収あるいは放出される融解熱や凝固熱などを利用して、小さなスペースで大きな量の熱を貯蔵/放出する方法である。蓄熱材が内包されたマイクロカプセルは、床暖房、寝具など、様々な産業分野において用いられている。

内包する蓄熱材はその蓄熱量が十分に大きいことが必要である。加えて、安全でハンドリングが簡便な材料が求められている。有機系潜熱蓄熱材中でパラフィン是最もよく使用されている。しかし、パラフィン内包マイクロカプセルは、製造過程において、パラフィンをマイクロカプセルに確実に内包することができないため、(1) マイクロカプセルに空洞が生じる。また、使用時にはマイクロカプセル壁（シェル）が破壊し、(2) 芯物質（コア）が漏洩を起こす等の問題がある。さらに、(3) パラフィンは引火性を有する危険物であり、液体の漏洩を防ぐ対策が求められる。

2. 研究の目的

既存のパラフィン内包蓄熱カプセルにおけるシェル破壊、芯物質の漏洩、パラフィンの引火の危険性等の諸問題を解決するために、本研究では、シェルとコアの境界をなくした新しい構造を有する結晶性ゲルマイクロカプセル（C-gel MC）を提案し、芯物質漏洩がない、カプセル内すべてに潜熱蓄熱材を充填可能な、高耐熱性を有する新規蓄熱材（図1）を開発することを目的とする。

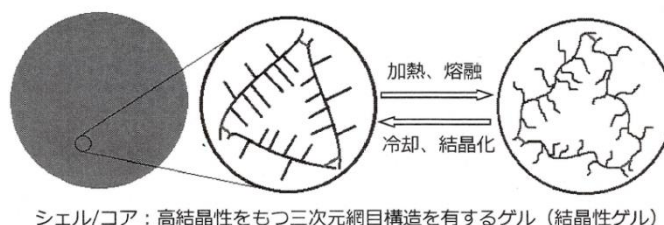


図1 結晶性ゲルマイクロカプセル（C-gel MC）

3. 研究の方法

本研究は、長鎖アルキル基を有するビニルモノマーを出発原料として、ゲルの三次元網目構造に長鎖アルキル基結晶成分を導入し、重合と同時に結晶化過程を制御する「重合結晶法」で、粒子状 C-gel MC を合成する。乳化重合で C-gel MC のサイズと分子量をコントロールする一次構造の形成を制御すると同時に、芯物質（コア）の側鎖結晶が形成する結晶化過程を制御する。主鎖は C-gel MC のシェルとなり、側鎖結晶は相変化物質でありコアとなる。従来技術のパラフィンの固体—液体相変化とは違って、側鎖結晶は結晶—メルトの相転移変化であるため、C-gel MC が割れても、芯物質の漏洩が起こらない。従来技術におけるその他の諸問題、充填不足、パラフィンの引火の危険性等も解決でき、本研究は相変化潜熱蓄熱材の作製技術における革新的アプローチである。

4. 研究成果

C-gel MC の動作温度(相変化温度)を制御することに成功した。C-gel MC の動作温度は結晶の融点に依存するため、モノマーの分子構造を設計することで、融点異なる 7 種類 C-gel MC の

合成に成功した。合成した C-gel MC はほぼ球状であり、高い結晶性と潜熱量をもっていることが分かった。示差走査熱量計 (DSC) の結果により、合成した C-gel MC 粒子の融点が 5 ~65 °C の温度域にあり、我々人間が快適な生活を営むために最も消費されている 0~70 °C の中低温度域の熱の有効利用が可能な蓄熱材であることが確認できた。最もシャープな融点ピークをもつ C-gel MC は、蓄熱能力の指標である潜熱量が最も高い値 105 J/g を示し、高い潜熱蓄熱機能を有することがわかった。また、熱重量分析 (TGA) の測定結果より、合成した C-gel MC は 5 % 熱重量減少温度が 300 °C 以上であり、優れた耐熱性も示した。

本研究で合成した C-gel MC は、芯物質漏洩の問題が存在しない高耐熱性を有する蓄熱材として、中低温度域の熱の有効利用への応用に期待できる。

<引用文献>

1. J. Pereira da Cunha, P. Eames, Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials – A review, *Applied Energy*, 177, 227-238, 2016.
2. A. Yataganbaba, B. Ozkahraman, I. Kurtbas, Worldwide trends on encapsulation of phase change materials: A bibliometric analysis (1990–2015), *Applied Energy*, 185(1) 720-731, 2017.
3. Y. Zhang, L. Wang, B. Tang, R. Lu, S. Zhang, Form-stable phase change materials with high phase change enthalpy from the composite of paraffin and cross-linking phase change structure, *Applied Energy*, 184, 241-246, 2016.
4. M. Silakhori, M. Naghavi, H. Metselaar, T. Mahlia, H. Fauzi, M. Mehrli, Accelerated Thermal Cycling Test of Microencapsulated Paraffin Wax/Polyaniline Made by Simple Preparation Method for Solar Thermal Energy Storage, *Materials*, 6(5), 1608-1620, 2013.
5. Y. Mao, J. Gong, M. Zhu, H. Ito, Crystal Transition Behavior and Thermal Properties of Thermal-Energy-Storage Copolymer Materials with an n-Behenyl Side-Chain, *Polymers*, 11(9), 1512, 2019.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yuchen Mao, Jin Gong*, Meifang Zhu*, Hiroshi Ito*	4. 巻 11
2. 論文標題 Crystal Transition Behavior and Thermal Properties of Thermal-Energy-Storage Copolymer Materials with an n-Behenyl Side-Chain	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1512
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/polym11091512	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 Yuchen Mao, Takuya Miyazaki, Kohei Sakai, Jin Gong, Meifang Zhu and Hiroshi Ito	4. 巻 10
2. 論文標題 A 3D Printable Thermal Energy Storage Crystalline Gel Using Mask-Projection Stereolithography	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1117
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/polym10101117	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 該当する
1. 著者名 Yuchen Mao, Jin Gong, Meifang Zhu, Hiroshi Ito	4. 巻 150
2. 論文標題 Excellent Thermal Stability P(BeA-co-MMA) Microcapsules with High Thermal Energy Storage Capacity	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 267-274
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2018.07.040	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 該当する
1. 著者名 Wang You-Hao, Gong Jin, Hu Wen-Bing	4. 巻 38
2. 論文標題 Transparency of Temperature-responsive Shape-memory Gels Tuned by a Competition between Crystallization and Glass Transition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chinese Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 1374 ~ 1381
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10118-020-2456-0	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 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Kohei Sakai, Jin Gong*, Hiroshi Ito*, Kosei Sato, Kazuhiro Hamada
2. 発表標題 Temperature-sensitive Microporous Film Based on Crystalline Gel Particles
3. 学会等名 35thInternational Conference of the Polymer Processing Society (PPS-35) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuhiro Ara, Jin Gong*
2. 発表標題 Synthesis and Characteristics of Shape-Memory-Gel Particles
3. 学会等名 The 2nd International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University (2nd IPOMY) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuchen Mao, Takuya Miyazaki, Kohei Sakai, Jin Gong*, Meifang Zhu, Hiroshi Ito
2. 発表標題 3D Printable Thermal-Energy-Storage Crystalline Gels Using Mask-Projection Stereolithography
3. 学会等名 35thInternational Conference of the Polymer Processing Society (PPS-35) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jin Gong, Kohei Sakai, Hiroshi Ito, Kosei Sato, Kazuhiro Hamada
2. 発表標題 Synthesis of Crystalline Gel Particles and Their Use in Temperature-sensitive Microporous Film
3. 学会等名 The First International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University (IPMOY) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuchen Mao, Jin Gong, Meifang Zhu, Hiroshi Ito
2. 発表標題 Thermal Energy Storage P(BeA-co-MMA) Microcapsules with Excellent Thermal Stability
3. 学会等名 First International Conference on 4D Materials and Systems (4DMS) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuchen Mao, Takuya Miyazaki, Kohei Sakai, Jin Gong
2. 発表標題 3D Printable Energy Storage Crystalline Gels Using Mask-Projection Stereolithography
3. 学会等名 First International Conference on 4D Materials and Systems (4DMS) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮瑾, 毛宇辰, 宮崎琢弥, 酒井康平
2. 発表標題 3Dプリント可能な蓄熱結晶性ゲルの開発
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒和洋, 宮瑾
2. 発表標題 肌温における感温性ゲル微粒子の作製および評価
3. 学会等名 2020年繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮瑾, 荒和洋, 八矢樹
2. 発表標題 肌温において熱応答性をもつゲルの結晶構造解析
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮瑾, 毛宇辰, 荒和洋, 八矢樹, 酒井康平
2. 発表標題 高耐熱性をもつ蓄熱結晶性ゲル粒子の作製
3. 学会等名 2020年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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