

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03894

研究課題名(和文) 新規高温蓄熱振盪ゲルの開発

研究課題名(英文) Development of New Shaking Gel for High-temperature Heat Storage

研究代表者

廣瀬 裕二 (Hirose, Yuji)

千葉大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：60400991

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ナノシリカとポリエチレングリコール(PEG)から構成される、振ることでゲル化し静置すると元の液体に戻る「震盪ゲル」を、保温材として使用するため高温でも長時間ゲル状態を保つ試料の創成を目指した。使用したPEGの分子量を400万に、シリカの粒径を18および25 nmにそれぞれ拡大することで高温でもゲル状態を比較的長時間保つ試料を調製することができた。さらに自作の測定装置で求めた熱伝導率も、ゲルとすることよりその値が小さくなり保温効果が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

震盪ゲル試料内部のシリカサイズの変更により、ゲル状態を保つ時間が大きく変化することが判明し、高分子が作成する三次元網目構造の違いが物性に大きな影響を及ぼすと考えられ、さらなる性能向上の足掛かりとなる知見が得られた。また、通常は粘度の小さな液体で工場等の排熱をより短時間で蓄えることができ、その後比較的高い温度でも振ることでゲルとすることで保温性能が高まる試料を、比較的安価に創成したことで排熱利用をより効率的に行うことが期待される。

研究成果の概要(英文)： We studied viscosity and thermal insulation characteristics of “shaking gels” with nanosilica and poly(ethylene glycol), PEG. The gelation could be observed at 343 K by using higher molecular weight (4,000,000) PEG. The time to recover the fluidity of gelled sample with silica whose diameter is 18 nm or 25 nm became much longer than that with 11 nm silica. In addition, the temperature of heated sample decreased more slowly by gelation. This effect could not be observed for the sample with 11 nm silica.

We also made a device and measured the thermal conductivity of samples. The value of gelled sample with silica (25 nm, 30 wt%) and PEG (0.50 wt%) was less than that of non-gelled sample. Shaking gels are expected to be used as an effective thermal insulation material.

研究分野：レオロジー

キーワード：震盪ゲル 熱伝導率 ゲル=ゾル転移 シリカ分散系 三次元網目 シリカナノ粒子 蓄熱ゲル 保温材

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

廃熱を回収し活用するために種々の蓄熱材が開発、利用されている。保冷材などに用いられるゲルは対流が抑制されるため保温性に優れることが知られているが、同時に蓄熱にも時間を要するという問題がある。ナノサイズのシリカ粒子を高分子水溶液に分散させた系は振ることでゲル化し、その後しばらく静置すると元の流れる流体に戻る、ゾル＝ゲル転移を示すことから「振盪ゲル」あるいは「可逆ゲル」と呼ばれ、これを蓄熱材として用いると、蓄熱時は流動性を維持し短時間で完了し、その後振ってゲルにすることで保温性が高まるという性質を有することが期待される。しかしこれまでの震盪ゲルはゲル状態を長時間保持することはできず、さらに温度を上げるとその時間がさらに短くなることから蓄熱材としての使用は難しいという問題があった。

2. 研究の目的

本研究は蓄熱材として使用できるよう、比較的高い温度でも長時間ゲル状態を保持する震盪ゲルの創成を目的とし、材料組成の変化、高分子の分子形態を変えるなどの手法で調製した試料の粘弾性および熱特性のデータを得て、流動性回復までの時間延長、高温での耐久性向上などを目指し、さらにその熱特性を調べた。

震盪ゲルは震盪時にシリカナノ粒子の表面に高分子鎖が吸着するし、高分子鎖が三次元網目構造を形成してゲル化し、その後静置した際にはシリカや高分子の熱運動で吸着が外れ、三次元網目が消失し流動性が回復すると考えられる。それを踏まえて生成した三次元網目の消失を抑制するために、使用する高分子（ポリエチレングリコール、PEG）の分子量をより大きなものとし分子鎖長を長くしたものや、シリカ粒子のサイズ（粒径）を変えて1粒子あたり、および試料全体の表面積、すなわち高分子鎖が吸着できる点の数を変えたものなどを調製し、流動性および熱特性の最適な条件を得ることを試みた。

3. 研究の方法

(1) 長時間ゲル状態を保つ震盪ゲルの創成

PEG は富士フィルム和光純薬(株)のポリエチレングリコール 2,000,000 (PEG2M) および 4,000,000 (PEG4M) を、シリカ粒子は日揮触媒化成(株)コロイダルシリカ SI-30 (粒径 11 nm)、SI-40 (18 nm)、SI-50 (25 nm)、SI-45P (45 nm) をそれぞれ使用した。混合試料の調整の際はあらかじめスクリー管内に PEG を所定の蒸留水に十分溶かしてから、コロイダルシリカを入れ回転数 40 rpm で 24 時間以上ミックスローターにより回転させた。

粘度測定には少量サンプルアダプターを取り付けた Brookfield のプログラマブル二重円筒型粘度計 DV-II+Pro を用いた。使用したスピンドルは測定可能なトルク範囲に合わせて選択した。この際、異なるスピンドルを用いた場合でも双方で測定可能な値が得られる領域ではおおむね一致した粘度値が得られることを確認した。これに加えて、せん断速度 68 s^{-1} で 30 秒から 1 分間回転させ十分にゲル化させた後、 0.5 s^{-1} にせん断速度を落として粘度の時間変化を測定する「過渡応答測定」により、ゲルからゾルに転移する時間の評価も行った。この測定の際、高速回転時に試料が大きく鉛直方向に上昇する「ハイゼンベルグ効果」が強く表れ、レオメーター容器内部に隙間が生じるなど正確な測定ができなかったことから、上昇した試料を薬さじで押さえつけ、容器外に試料が出ることを抑制して測定を行った。

(2) 保温性能・熱伝導率の測定

試料の保温特性を簡易的に調べるために、外径 82 mm、内径 77 mm、容量 500 ml のガラス製のねじ口瓶に試料を所定量入れ、中心に穴を開けたフタに瓶の底面から複数の高さにおける試料温度が測れるように熱電対を通した。図 1 はこの試料と熱電対の入ったねじ口瓶の写真である。この瓶を 50°C の恒温槽に入れしばらく経過の後、温度が安定してから約 15 秒間振盪または静置し、 20°C の恒温槽に移し替えて温度をデータロガーにより記録した。

図 2 は本研究で製作した熱伝導率測定装置の側面からの写真および横から見た時の概略図である。熱伝導率 $3.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、厚さ 15.0 mm の放熱ゴムシートを標準試料とし、その上に深さ 14.0 mm のガラスシャーレ内に試料を満たし、シリコーンシートをかぶせて下部からホットプレートで加熱、上部からアイスプレートで冷却して温度差を与え、概略図中に×で示した各部にシート型熱電対を設置し温度を記録した。

ゲル状態の試料の測定の際は薬さじを用いて試料を水平方向に攪拌および上下に動かすことでゾル状態の試料を、流動性を失うほど十分ゲル化させてから実施した。熱流束（単位面積あた



図 1 振盪ゲル試料と熱電対を入れた、温度変化測定用ガラス製ねじ口瓶の写真

り、単位時間あたりの熱エネルギーの移動量) q は、熱伝導率 λ 、間隔 Δx 、低温側、高温側の温度をそれぞれ T_1 、 T_2 とするとフーリエの法則より

$$q = \lambda \frac{T_1 - T_2}{\Delta x}$$

で表される。この熱流束 q が、各熱電対が示す温度がほぼ一定になった定常状態において、放熱ゴムシートおよび試料で等しいことを用いて試料の熱伝導率を求めた。

このほか、サーモグラフィカメラによる試料瓶の表面温度の時間変化を、ウォーターバスで 70°C に加熱後、震盪の有無により違いが表れるか同時測定した。



図 2 本研究で制作した熱伝導率測定装置の写真と概略図

4. 研究成果

(1) 長時間ゲル状態を保つ震盪ゲルの創成

図 3 は粒径 11 nm のシリカ 15 wt%, PEG4M 0.3 wt% を含む試料の温度別の粘度のグラフを示したものである。ゲル化に伴い粘度が不連続に増大する「粘度ジャンプ」は、温度の上昇に伴い発生するせん断速度が増大したものの 60 および 70°C でも見られ、高分子量の PEG を用いることで中低温域でもゲル化することが分かった。一方 80°C では粘度ジャンプは確認できなかった。

図 4 は粒径 11 nm のシリカ重量含率 15 wt% の、PEG 分子量および濃度の異なる試料の過渡応答測定を温度 50°C で行った結果である。PEG の分子量およびその濃度を上げると粘度の低下により長時間を要するものの、その時間は長くても数分にとどまった。

次によりゲル状態を長時間保持することを目指し、試料の粒径を 18 nm に拡大して図 3 と同様の測定を行ったが、同じ温度および組成の試料において、測定範囲内でゲル化しない場合や逆に十分ゲル化し、粘度ジャンプが生じるといった、再現性が得られない事象が発生した。そこで一度ゲルにした試料を再度測定するまで静置した時間を変えて測定を行ったところ、その時間を長くするほど、粘度ジャンプが発生するせん断速度が大きくなる様子が見られた。このような現象は粒径 11 nm の試料では発生せず、再現性が得られることが確認できた。

図 5 は粒径 18 nm シリカ 15 wt%, PEG 分子量 400 万、濃度 0.20 wt% の試料の過渡応答測定を、様々な温度で行った結果である。25°C および 40°C では 4 時間程度経過後も高い粘度を示し、ゲル状態を保持した。また 60°C でも流動性の回復に 1 時間以上を要した。

シリカの粒径を 11 から 18 nm へと拡大することで試料全体のシリカ表面積、および高分子鎖の吸着点の数は減少するものの、粒子 1 個あたりの表面積と吸着点数は増大することから、流動性回復に必要な吸着した PEG 鎖がシリカ表面から外れ、ゲル状態で PEG が形成する三次元網目が消失するのにより長時間を要したものと推測される。

さらに大きなシリカとして、粒径 25 および 45 nm の試料を用意し、分子量 400 万の PEG 濃度

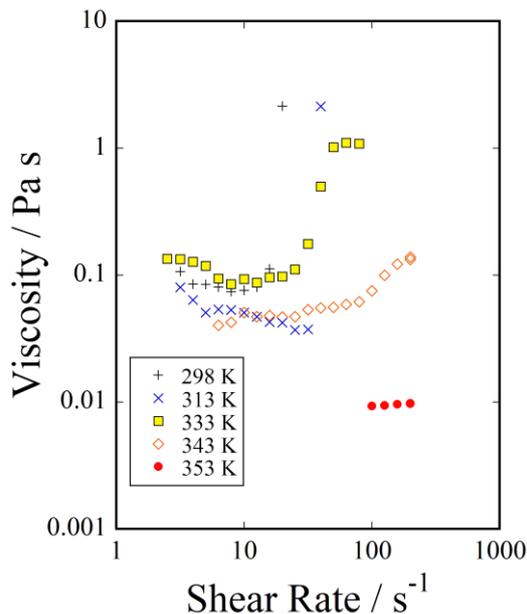


図 3 ナノシリカ(粒径 11 nm, 15 wt%) / PEG (分子量 400 万, 0.30 wt%) 震盪ゲルの粘度曲線

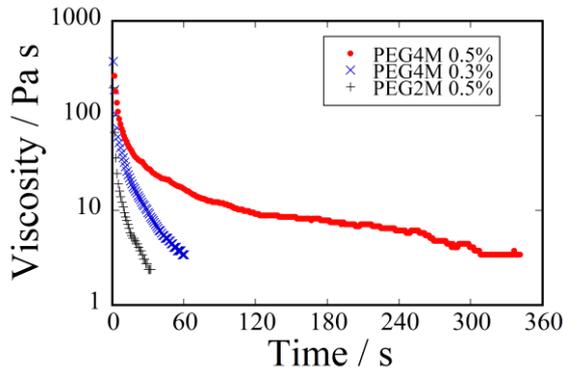


図4 ナノシリカ(粒径 11 nm, 15 wt%) / PEG 震盪ゲルをゲル化させた後の粘度の時間変化(せん断速度 68 s^{-1} , ゲル化時間 1 分, 温度 323 K)

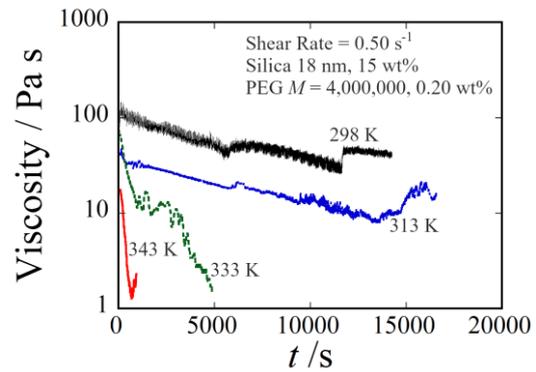


図5 ナノシリカ(粒径 18 nm, 15 wt%) / PEG (分子量 400 万, 0.20 wt%) 震盪ゲルをゲル化させた後の粘度の時間変化(ゲル化時のせん断速度 68 s^{-1} , ゲル化時間 30 秒)

を $0.50 \text{ wt}\%$ とした震盪ゲル試料を調製し図 4, 5 と同様の過渡応答測定を温度 60°C で行った. その結果を図 6 に示す. 粒径 25 nm シリカの試料では, 一度粘度が大きく低下してから徐々に回復する挙動が見られた. 測定中の試料の状態を目視で確認したところ, 粘度が低下した際, 試料は弾性を有する硬いゲルとなり, レオメーターの容器外壁間で滑ることで流動抵抗が小さくなる様子が見られた. 時間の経過とともに粘度が上昇したが, このとき試料はゾルに戻つつあったことから, 滑りが解消され, 壁面との抵抗が増大することによって考えられる.

一方粒径 45 nm のシリカを使用した試料では, 高速で攪拌した際に粘度上昇は見られるもののより小さなシリカを用いた試料とは異なり硬いゲルとはならず, PEG の濃度が大きいため $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度であるが, 短時間で粘度が低下した. これは先述の試料全体の粒子表面積および PEG 分子鎖が吸着できる点が著しく減少したことにより, 強固な三次元網目が生じなかったためと推測される.

このほかシリカ(粒径 18 nm , $15 \text{ wt}\%$) と PEG (分子量 400 万, $0.20 \text{ wt}\%$) に加え, 三次元網目の形成をより容易とすることを目的として, 4本に分岐した構造を有する PEG(分子量 10,000, tetra-PEG) を $0.2 \text{ wt}\%$ 含む試料を調製しレオメーター測定を行ったが, その流動性に大きな違いは現れなかった.

(2) 保温性能・熱伝導率の測定

図 7 はシリカ(粒径 11 nm , $15 \text{ wt}\%$) および PEG (分子量 400 万, $0.30 \text{ wt}\%$) 試料 500 g をガラス瓶に入れて 50°C の恒温槽に入れて加熱した後, 手で振ってゲルにしたもの, および振らずに静置したものを, 20°C の恒温槽に移し替えてからの試料中心付近の温度変化を測定したものである. 震盪した試料の方がより短時間で温度が低下し, ゲル化したにもかかわらず保温性能が発現しないことが分かった. これは試料が短時間で流動性が戻ることに加え, 戻る際にゲル内部で流動が生じ, 熱が逆に移動したためと考えられる.

同じ温度測定実験をシリカ粒径 18 nm , PEG 濃度を $0.20 \text{ wt}\%$ とした試料で行った結果を図 8 に示す. この試料では先述の通りゲル状態を長時間保つが, 11 nm シリカの場合と異なりゲル化することにより温度低下が大幅に遅くなり, 保温性能が生じることが示された.

図 2 の熱伝導率測定装置のホットプレートに 60°C , アイスプレートを 20°C にそれぞれ設定して, PEG4M $0.5 \text{ wt}\%$, 粒子 18 nm のシリカ $15 \text{ wt}\%$ の震盪ゲル試料を葉さじでゲル状態としてから, 装置各部の温度の時間変化を測定し熱伝導率を測定した. 2 時間経過し各部の温度が変化しない定常状態になった際, 熱伝導率は $2.54 [\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}]$ と求められた. その後ホットプレートの温度を約 80°C に上げてアイスプレートを外し試料の温度を上昇させ, 流動性を十分回復させてゾル状態にした後で自然放冷し, 同じ測定を行ったところ, 2 時間経過後の熱伝導率を求めたところ, $1.98 [\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}]$ となり, ゲル化しない方が, 熱伝導率が小さい結果となった. この値は水の文献値より著しく大きいことから, 試料内部の対流が計算結果に大きな影響を及ぼすと考えられる. さらにゲル状態の測定終了後流動性が回復していたため, この間に起こったゲルからゾルへ

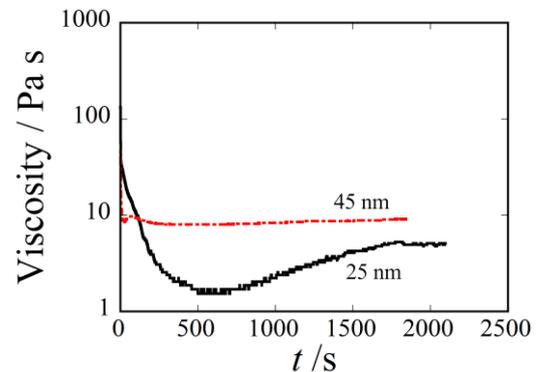


図6 ナノシリカ(15 wt%) / PEG (分子量 400 万, $0.50 \text{ wt}\%$) 震盪ゲルをゲル化させた後の粘度の時間変化(ゲル化時のせん断速度 68 s^{-1} , ゲル化時間 30 秒, 温度 333 K)

の転移により物質対流が生じたことで、試料上下の温度差がより小さくなり熱伝導率が大きく表れたと推測される。

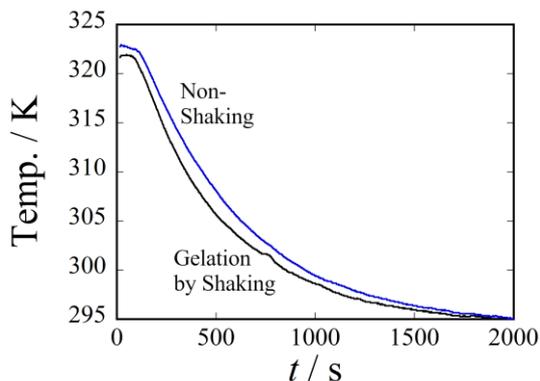


図 7 50℃に加熱後 20℃の恒温槽に入れた際のシリカ (粒径 11 nm, 15 wt%) / PEG (分子量 4,000,000, 0.30 wt%) 震盪ゲル(500 g)が入ったガラス容器の試料中心付近の温度の時間変化

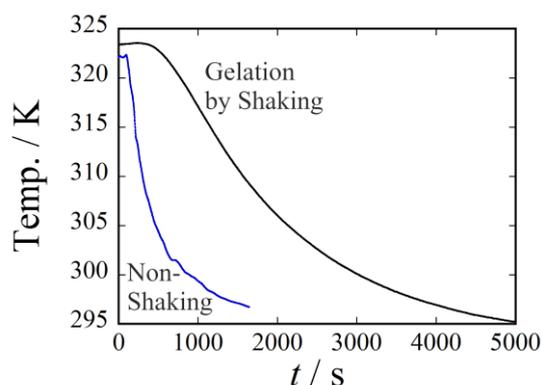


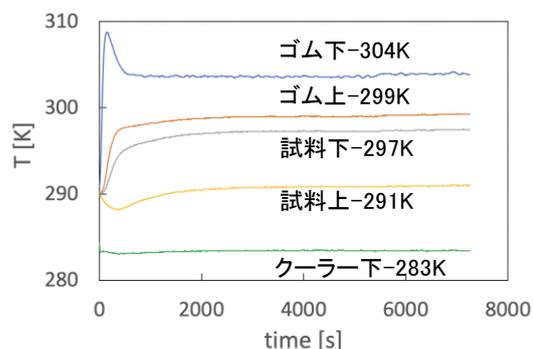
図 8 50℃に加熱後 20℃の恒温槽に入れた際のシリカ (粒径 18 nm, 15 wt%) / PEG (分子量 4,000,000, 0.20 wt%) 震盪ゲル(500 g)が入ったガラス容器の試料中心付近の温度の時間変化

図 9(a)はシリカの粒径を 25 nm, 含率を 30 wt%にして調製した試料をゲル化して状態で測定した装置各部の温度変化の図である。長時間ゲル状態を保持するためシリカの粒径および含率を増大したことに加え、ホットプレートとアイスプレートの温度をそれぞれ 40, 10℃にして装置全体の温度を下げた。シリカ 18 nm, 15 wt%の試料と同様、各部の温度が定常状態となるのに 2 時間程度を要した。2 時間経過後の熱伝導率は 2.35 [W/m・K]と求められた。

同じ試料を熱伝導率測定装置に導入後 24 時間以上常温で静置しゾルに戻した後に、同様の測定を行った結果を図 9(b)に示す。2 時間経過後の温度から求めた熱伝導率は 2.92 [W/m・K]で、ゲル状態の場合より大きな値を示した。このことは震盪ゲルをゲル化させることでその保温効果がより大きくなったことを意味する。

このほか、ゲル状態及びゾル状態の試料の比熱を DSC (示差熱熱量計) で測定したが、ゲル化の有無によってその値はほとんど変わらず、ゲルからゾルへの転移の際も明確な比熱の差は見られなかった。

(a) ゲル



(b) ゾル

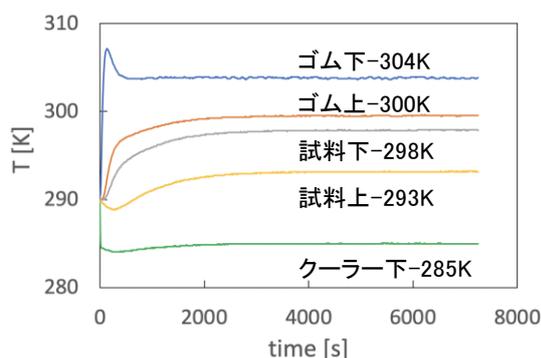


図 9 シリカ (粒径 25 nm, 30%), PEG (分子量 400 万, 0.50 wt%) 震盪ゲルを投入した熱伝導率測定装置における各部の温度の時間変化 (ホットプレート 40℃, アイスプレート 10℃)

図 10 は図 9 で用いたものと同じ組成の試料をガラス瓶に 50 g 入れたものを 2 本用意し、70℃の恒温槽で十分温めた後出し、片方のみ手で 30 秒間震盪したものをサーモカメラで撮影したものである。震盪した試料は 60 分経過後、最も高い温度域を示す白い部分が震盪しなかったものより明らかに大きく広がっており、ゲルの保温性能を反映したものと考えられる。

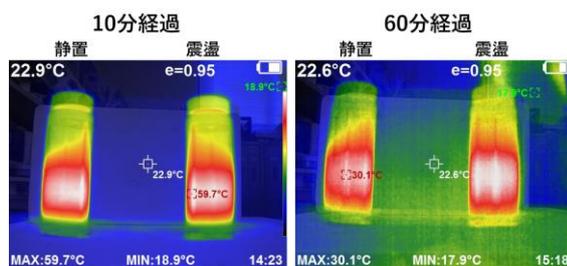


図 10 70℃に加熱後 20℃の恒温槽に入れた際のシリカ (粒径 25 nm, 30%), PEG (分子量 400 万, 0.50 wt%) 震盪ゲルのサーモカメラ写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 廣瀬裕二, 笹川秀治, 小倉裕直
2. 発表標題 粒径18 nmナノシリカを用いた振盪ゲルの粘度特性と保温特性
3. 学会等名 第71回レオロジー討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 廣瀬裕二, 上坂優貴, 小倉裕直
2. 発表標題 高分子量ポリエチレングリコールを用いた振盪ゲルの中低温域での粘度特性
3. 学会等名 第70回レオロジー討論会
4. 発表年 2022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
---------	---------