

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02498

研究課題名（和文）微細空間における固液相変化機構の解明

研究課題名（英文）Study on Solid-Liquid Phase Change Mechanism in Fine Space

研究代表者

鈴木 洋（Suzuki, Hiroshi）

神戸大学・工学研究科・教授

研究者番号：90206524

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではシリカ硬殻マイクロカプセル化蓄熱材が示す過冷却消失現象について、逆Gibbs-Thomson仮説、水分子偏在仮説および気泡核生成仮説の3つの仮説を立て、いずれが過冷却消失の主たるメカニズムかを実験的に検討した。  
その結果、水分子がシリカマイクロカプセル内壁に偏在し、局所的に水和数が低下して凝固点が上昇することが、過冷却消失のメカニズムであることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シリカ硬殻マイクロカプセル内における過冷却解消現象のメカニズムを初めて明らかにした。  
また、この知見によって、蓄熱利用技術で最大の問題となっている過冷却現象を解決する新たな技術開発が可能となり、カーボンニュートラルに向けた高度熱マネジメントシステムの開発が飛躍的に進むと期待される。

研究成果の概要（英文）：In order to investigate the mechanism of super-cooling disappearance of phase change materials in silica hard-shell microcapsules, an experimental study has been performed based on three hypotheses; inverse Gibbs-Thomson effect, heterogeneous structure of water molecule and bubble nucleation.

From the results, the water molecules forms the heterogenous structure in the capsules was found to occur in the capsules. Thus, the hydrate number locally decreased and the freezing point increased.

This is the primary mechanism on the super-cooling disappearance.

研究分野：潜熱工学

キーワード：相変化 硬殻マイクロカプセル マイクロ流路 蓄熱 過冷却

### 1. 研究開始当初の背景

申請者が開発したシリカ硬殻マイクロカプセル蓄熱材(図1)において、過冷却が消失する現象が見出された。図2にリン酸水素2ナトリウム12水和物の示差走査熱量計(DSC)によって得られたDSC曲線を示す。図よりカプセル化したもの(Hard-Shell Micro-Capsulation; HSMC)と、カプセル化していないもの(Solution)は、ほぼ同じ温度(35)で融解する(Melting)ことがわかる。しかしながら、カプセル化していないものの凝固点(Freezing)はおよそ5(30Kの過冷却)であるのに対し、カプセル化した水和物の凝固点は融点とほぼ同じ温度となっている。過冷却はGibbs-Thomson効果と呼ばれる、蓄熱材の内圧が増加することによって、微粒子径が小さい場合に、融点が低下する原理に基づいて生ずる。この過冷却解消メカニズムとして3つの仮説を立てた。仮説の一つ目は、カプセル内での蓄熱材の凝固に伴う体積減少によって、カプセル内圧が低下し、相転移点が上昇するものであり、逆Gibbs-Thomson仮説と称す。2つ目は、カプセル内部に水分子が偏在し、局所的に蓄熱材の水和数が低下して、融点が上昇するものであり、水分子偏在仮説と称す。第3の仮説は、溶液に溶解している気体が、融解時に気泡となり、凝固核を形成して過冷却が解消するものであり、気泡核生成仮説と称す。

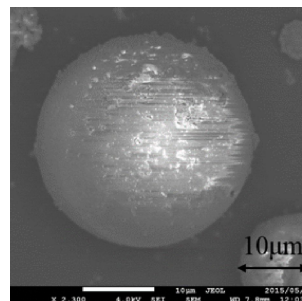


図1 硬殻マイクロカプセル

### 2. 研究の目的

本研究では、シリカ硬殻マイクロカプセル化蓄熱材の過冷却消失現象に関して、逆Gibbs-Thomson仮説、水分子偏在仮説および気泡核生成仮説の3つの仮説をたて、いずれのメカニズムによって過冷却が解消されるのかについて、実験的に解明することを目的とする。

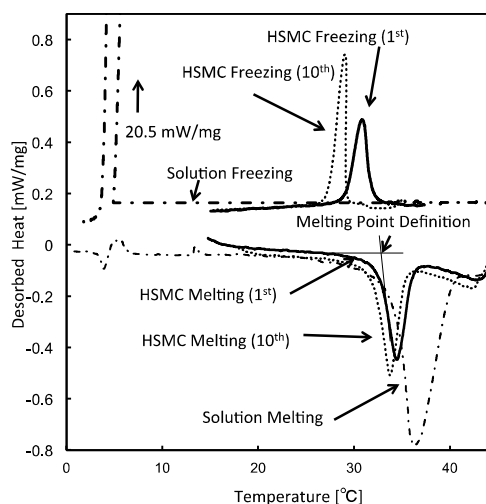


図2 リン酸水素2ナトリウムのDSC曲線<sup>1)</sup>

### 3. 研究の方法

3つの仮説の真性を明らかにするために、以下の実験を行った。

1. 相転移点に対する圧力の影響
2. 脱泡の影響
3. ゼータ電位と過冷却の相関
4. 糖類蓄熱材の影響

これらのうち、1の相転移点に関する圧力の影響を調べるために、高圧示差走査熱量計を用いた。これにより、逆Gibbs-Thomson仮説を検証する。2の脱泡については、溶液化する前に溶媒を脱泡して、溶液(蓄熱材)を作成したものと、気体を吹き込んで、飽和状態にした溶液で蓄熱材としたものを比較した。これにより気泡核生成仮説の検証を行った。また水分子の偏在については、ゼータ電位に起因する。すなわちゼータ電位の絶対値が大きいほど、水分子はシリカ外殻の内壁に多く偏在すると考えられる。シリカのゼータ電位はpHによるので、pHを変更しつつゼータ電位を測定した。関連して、pHの異なる数種の蓄熱材を選択して、過冷却度を測定し、水分子偏在仮説を検証した。以上の結果は、リン酸水素2ナトリウム12水和物、トリメチロールエタン2水和物および硫酸アルミニウムアンモニウム12水和物を対象として、また、これら無機水和物・有機水和物に加えて、4の糖類系蓄熱材を内包して、過冷却特性を把握した。糖類としてはD-マンニトールを選択した。糖類蓄熱材は水分子を含まないため、水分子偏在仮説の傍証として実験を行った。また、より仮説の真性を確認するために、硬殻マイクロカプセル化蓄熱材を生成させるために用いている、有孔マイクロカプセルにおいても実験を行った。硬殻マイクロカプセル化蓄熱材は、まず数百nmの孔を有する有孔マイクロカプセル(図3)を作成して、その孔から蓄熱材を挿入し、最後にシリカコーティングを行う。この孔を塞いでいない状態での実験を行うことで、逆Gibbs-Thomson仮説、気泡核生成仮説の真性に関する傍証を得た。

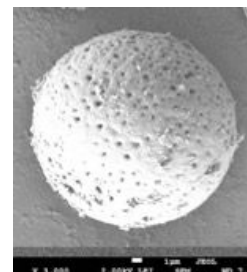


図3 有孔マイクロカプセル

### 4. 研究成果

まず圧力を変更して相転移点の測定を行った。装置の関係で1気圧から10気圧までの範囲で相転移点を測定した。しかしながら上記水和物系蓄熱材においても、相転移点の圧力の変化は小さく、有意な差異は見られなかった。蓄熱材の体積変化によって生ずる圧力の変化は、2%程度と小さく、逆 Gibbs-Thomson 仮説は正しくないと考えられた。また有孔マイクロカプセルを用いた実験においても、過冷却消失現象が確認されたため、カプセル内圧の変化によるものではないことが明らかとなった。

次に脱泡による影響を調べた。水和物系において、溶液化した際に脱泡すると、水和数が変化するために、溶媒である水を高温で加熱して、脱泡したものと、空気を十分に吹き込んで作成した溶液を、カプセル化して比較した。その結果過冷却特性に全く影響がないことがわかった。これは一旦高温となり、融液内で気泡が生成しても、冷却過程で再び溶解するので、凝固核とならないことが原因であると推察された。また有孔マイクロカプセルを用いて、同様に気体を溶解させたものと、脱泡したものの過冷却特性を比較したが、全く変化が見られなかった。そのため、過冷却消失現象は、気泡核の生成によるものではないことが明らかとなった。

最後に水分子偏在仮説に関する検証結果を示す<sup>2)</sup>。図4はシリカのゼータ電位である。シリカはpH=2付近に等電点を有し、pHが上昇すると、ゼータ電位の絶対値が大きくなる。このゼータ電位は、よく知られているように、表面の電気ポテンシャルによるものであり、ゼータ電位の絶対値が大きくなると、水分子が電気的にシリカ表面に偏在することを示している。図5に融解時のpHが異なる3つの蓄熱材の過冷却特性を示す。もっともpHが大きなリン酸水素2ナトリウム12水和物(pH=8.56)では過冷却抑制現象が生じており、過冷却は5Kに抑制される。pH=4.49のトリメチロールエタン3水和物においても、過冷却は9K程度であるが、pH=1.8とシリカの等電点に近い硫酸アルミニウムアンモニウム12水和物では、20Kもの過冷却が生じている。したがって、水分子がシリカカプセル内壁に偏在しないため、局所的な水和数の減少が生じず、過冷却が素材のままに生じたものと考えられる。

最後に水を含まない糖類蓄熱材であるD-マンニトールのDSC曲線を示す。図のように、D-マンニトールは、硬殻マイクロカプセル内においても30Kもの過冷却を示す。これは偏在する水分子がなく、このような蓄熱材ではカプセル化によって変化しないことを示している。

以上の結果から、本研究で提案した3つの過冷却消失メカニズムのうち、水分子偏在仮説が最も有望であることがわかった。このことから、シリカに何らかの修飾を行い、ゼータ電位を改善することによって、pHの小さな蓄熱材においても過冷却を消失させる可能性が見出され、新たな過冷却解消法の開発が期待される。

#### 参考文献

- 1) Masato TAMARU, Hiroshi SUZUKI, Ruri HIDEMA, Yoshiyuki KOMODA, and Kosuke SUZUKI, "Fabrication of Hard-Shell Microcapsules Containing Inorganic Materials", *International Journal of Refrigeration*, Vol. 82, (2017), pp.97-105.
- 2) 森口侑紀・大坪拓夢・日出問るり・谷屋啓太・堀江孝史・市橋祐一・菰田悦之・西山覚・大村直人・浅野等・鈴木洋, "硬殻マイクロカプセル化無機水和物系蓄熱材の過冷却特性", 第10回潜熱工学シンポジウム要旨集, (2021), #G08, 神戸

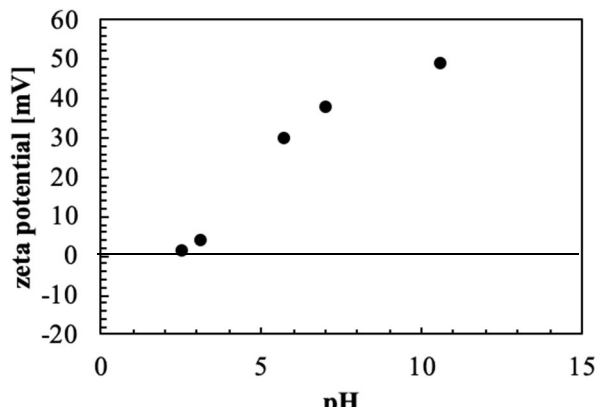


図4 シリカ硬殻マイクロカプセルのゼータ電位

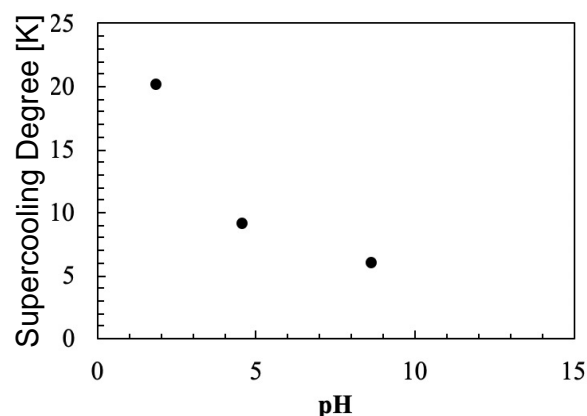


図5 蓄熱材の pH と過冷却度の関係

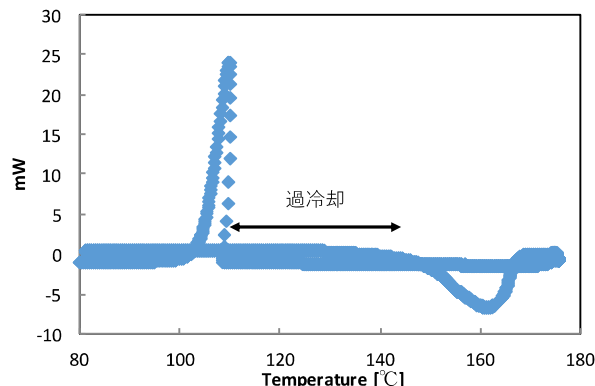


図6 D-マンニトールの過冷却特性(DSC 曲線)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Usa Sohei, Hidema Ruri, Komoda Yoshiyuki, Horie Takafumi, Taniya Keita, Ichihashi Yuichi, Ohmura Naoto, Nishiyama Satoru, Asano Hitoshi, Suzuki Hiroshi	4. 巻 53
2. 論文標題 Impacts of the Surfactant Concentration on the Sedimentation Characteristics of Silica Hard-Shell Microcapsules Containing Phase Change Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN	6. 最初と最後の頁 431 ~ 437
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1252/jcej.19we123	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 -

1. 著者名 Hiroshi Suzuki, Ruri Hidema, Sohei Usa, Takafumi Horie, Yoshiyuki Komoda, Naoto Ohmura, Keita Taniya, Yuichi Ichihashi, Satoru Nishiyama, Hitoshi Asano	4. 巻 106
2. 論文標題 Flow and Sedimentation Characteristics of Silica Hard-Shell Microcapsule Slurries Treated with Additives	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Refrigeration	6. 最初と最後の頁 18-23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijrefrig.2019.07.007	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 -

1. 著者名 鈴木 洋	4. 巻 49
2. 論文標題 熱輸送の高効率化に対する希薄溶液および微粒子分散系レオロジーの応用	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本レオロジー学会誌	6. 最初と最後の頁 287-293
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.49.287	査読の有無 無
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 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 8件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 鈴木 洋
2. 発表標題 超低炭素社会実現のための熱マネジメント
3. 学会等名 神戸大学価値創造スマートものづくり研究センター第1回オンラインシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木 洋
2. 発表標題 硬殻マイクロカプセル化蓄熱材がもたらす低炭素社会
3. 学会等名 日本冷凍空調学会調査研究プロジェクト「地球温暖化に対応するための先進熱交換技術に関する調査研究」第3回委員会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木 洋
2. 発表標題 硬殻マイクロカプセル化によるサーマルギャップソリューション
3. 学会等名 日本伝熱学会関東支部セミナー「未利用熱の活用に関する最新研究紹介」（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroshi SUZUKI
2. 発表標題 Low Carbon Society Realization by Using Hard-Shell Microcapsules with Phase Change Materials
3. 学会等名 Pacific Rim Thermal Engineering Conference（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sohei Usa, Ruri Hidema, Takafumi Horie, Keita Taniya, Yoshiyuki Komoda, Yuichi Ichihashi, Naoto Ohmura, Satoru Nishiyama and Hiroshi Suzuki
2. 発表標題 Hard-Shell Micro-Encapsulation of Phase Change Material by Use of a Coaxial Nozzle
3. 学会等名 JST International Workshop on Latent Heat Engineering（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nana Ibaraki, Ruri Hidema, Keita Taniya, Takafumi Horie, Yoshiyuki Komoda, Yuichi Ichihashi, Naoto Ohmura, Satoru Nishiyama, Hitoshi Asano, Hiroshi Suzuki
2. 発表標題 Hard-Shell Micro-Encapsulation of Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> Hydrates-Impacts of Coating Process-
3. 学会等名 JST International Workshop on Latent Heat Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 洋
2. 発表標題 シリカ硬殻マイクロカプセル化蓄熱材による潜熱輸送
3. 学会等名 混相流シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森口 侑紀, 大坪 拓夢, 日出間 るり, 谷屋 啓太, 堀江 孝史, 市橋 祐一, 菰田 悦之, 西山 覚, 大村 直人, 浅野 等, 鈴木 洋
2. 発表標題 硬殻マイクロカプセル化無機水和物系蓄熱材の過冷却特性
3. 学会等名 第10回潜熱工学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 湯 雨昕, 曾 林濱, 大坪 拓夢, 日出間 るり, 堀江 孝史, 菰田 悦之, 大村 直人, 浅野 等, 谷屋 啓太, 市橋 祐一, 西山 覚, 鈴木 洋
2. 発表標題 シリカ硬殻マイクロカプセルの殻厚・中空率に関する研究
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 湯 雨昕, 曾 林濱, 大坪 拓夢, 日出間 るり, 堀江 孝史, 菰田 悦之, 大村 直人, 浅野 等, 谷屋 啓太, 市橋 祐一, 西山 寛, 鈴木 洋
2. 発表標題 硬殻マイクロカプセルの蓄熱材内包率に関する研究
3. 学会等名 第10回潜熱工学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Sohei Usa, Ruri Hidema, Keita Taniya, Takafumi Horie, Yoshiyuki Komoda, Yuichi Ichihashi, Satoru Nishiyama, Naoto Ohmura, Hiroshi Suzuki
2. 発表標題 Flow and Sedimentation Characteristics of Hard-Shell Microcapsule Slurries Including Phase Change Materials Treated with Additives
3. 学会等名 The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takafumi Horie, Naoki Kuroda, Keita Taniya, Yuichi Ichihashi, Ruri Hidema, Kosuke Suzuki, Yoshiyuki Komoda, Naoto Ohmura, Satoru Nishiyama, Hiroshi Suzuki,
2. 発表標題 Development of a Continuous Production Process of Silica Microcapsules for Latent Heat Transport Slurry
3. 学会等名 JST International Workshop on Latent Heat Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keita Taniya, Shinya Nakamura, Daiki Shimada, Ruri Hidema, Takafumi Horie, Yoshiyuki Komoda, Yuichi Ichihashi, Naoto Ohmura, Satoru Nishiyama, Hiroshi Suzuki
2. 発表標題 Synthesis of ZIF-8 Film over Outer Surface of Spherical Silica
3. 学会等名 JST International Workshop on Latent Heat Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 洋
2. 発表標題 熱輸送の高効率化に対する希薄溶液および微粒子分散系レオロジーの応用
3. 学会等名 日本レオロジー学会第48年会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroshi Suzuki
2. 発表標題 Development of Hard-Shell Micro-Encapsulated Phase Change Materials
3. 学会等名 11th International Symposium on Solar Energy and Efficient Energy Usage (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroshi Suzuki
2. 発表標題 Silica Hard-Shell Microcapsules Containing Phase Change Materials
3. 学会等名 11th Annual Kobe University Brussels European Centre Symposium, (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 鈴木 洋, 他 3 8 名	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 262
3. 書名 熱エネルギーの有孔活用に向けた蓄熱技術開発	

〔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
研究 分 担 者	日出間 るり  (Hidema Ruri)  (20598172)	神戸大学・工学研究科・准教授     (14501)	

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