

新規無機蓄熱カプセル合成法

はたまち つよし
応用分析技術分野 籾町 剛

主としてミリメートルオーダーサイズの無機高分子カプセルの合成法で、きわめて簡便な方法を見出したので報告する。本方法で得られるカプセルは、依然強度にやや難があるものの、その空洞化処理過程で内部に他の物質をたやすく導入できる利点がある。それゆえに、内部に相転移物質を入れた蓄熱体としての幅広い用途が期待できる。特に本方法で製造されるセラミックカプセルは、1,000 を超える高温に対しても耐熱性があるため、これまであまり報告が無かった高温領域で使用可能な蓄熱体保持物質となりうる。

1. 緒言

加熱した物体を低温下に放置すると熱が放出され、その周囲は熱供給を受ける。つまり、ある種の適当な物質を加熱系に置くと、その後加熱を中止して温度が低下した際の補助的な熱源(蓄熱体)として利用することができる。すなわち、加熱時に余分の熱量を受けとり、外部からの熱供給停止時に放熱するので、不安定な熱源を用いた際に時間差で作用するデバイスとなる。(また逆に、保冷材として利用することも可能である。)特に、その物質が高温で大きなエンタルピー変化を伴う相転移をする場合には、低温安定相へ戻る際に放出する多量の熱を“蓄熱”していることになるので、概してより効果的といえる。そこで相転移物質(Phase change material, 以下 PCM と略す)を利用した蓄熱体が多数発明されており、床暖房や寝具等の保温材等に利用されている。ほとんどのこうした発明では、PCM が高温で液化した場合も問題なく使用できるよう、カプセルやシート内に保持する等の工夫がなされている。しかし、公開されている最近の特許を見る限り、室温程度～100 程度に融点をもつ PCM を利用したものが多く、たとえば 800 に融点をもつ塩化ナトリウムを PCM として利用しようとした場合は、PCM を保持するカプセル等の物質のほとんどがその高温に耐えきれない。PCM は蓄熱体として有効であるにもかかわらず、報告者の知る限り、こうした理由から高温領域ではあまり多くない。そこで本報告では、幅広い温度範囲で PCM を蓄熱体として利用できるよう、高温でも安定な PCM 保持用セラミックのカプセルの製造を試みた。

2. アプローチ

上記コンセプトに基づき、下記の条件を満たす相転移蓄熱体内包セラミックカプセルの作製を試みた。

PCMがセラミックの外部に漏れ出ないこと

作製する複合体は、使用する温度範囲で、セラミックとPCMが化学的に安定であること

カプセル内部にPCMが相転移を起こすのにじゅうぶんな空間を有していること

は、互いに化学反応を起こす物質の組み合わせでは外殻セラミックの強度

にも影響が出てしまうばかりでなく、蓄熱体の性能が変化するので必要な条件である。高温時に不可逆的に反応してしまえば、少なくとも繰り返し使用に耐えなくなるので、目的にそぐわない。したがって、互いに不活性な材料の組み合わせを選ぶことが肝要である。

また、条件については次の理由から必要である。高温による相転移後は、物質の状態が物理的に変化するため、一般に転移前と密度が異なる。たとえば加熱して固体が液化すれば通常劇的に膨張するが、このときにじゅうぶんな空間が無いと相転移を起こすことが困難で、仮に相転移が起こっても周囲のセラミック殻を破壊してしまう。このため、カプセル内に単純にPCMを導入するだけでは済まず、模式図1のような構造にする必要がある。

物質をセラミックでコーティングするだけのカプセル化であれば、多量のセラミック原料と内包する物質を練り合わせて固めるだけで済むが、上記条件を満たすのが困難である。そこで、報告者は次章で述べるいくつかの考えに基づき、求める複合体を試作した。

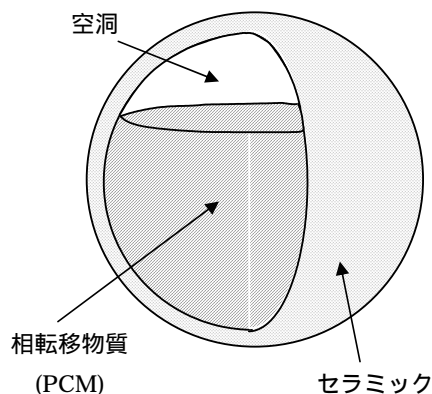


図1 PCM内包蓄熱カプセル(断面図)

3. 結果

《合成方法の検討》

以下、報告者がこれまでに試みた作製法を、検討した順に示す。

(1) まずPCMをなんらかの方法で多孔化し、その周囲にセラミック原料を塗布することで、カプセル内にPCMと空洞を導入する方法を以下の3通り考案した。次に、その詳細と製造物の状態あるいは予想された結果を簡単に述べる。

(1-a) 炭酸カルシウムが脱炭酸処理により発泡する性質を利用して、カプセル

内に内包する PCM としての塩化ナトリウム-発泡炭酸カルシウム複合物の作製を試みた。すなわち、塩化ナトリウムと炭酸カルシウムを混合して 900 °C で焼したのち、50vol%酢酸水溶液の蒸気雰囲気中に曝露して多孔化を図った。しかし、この方法で得られた多孔体はきわめて脆く、表面にゾル-ゲル法でセラミック膜をコーティングするだけでは心許ないものであったため、本方法は留保した。

(1-b) 多孔体を作製する重要な方法の 1 つに、2 成分混成固体から可溶成分のみを溶媒抽出する等の処理により除去するというものがある。たとえば、塩化ナトリウム(PCM)と酸化亜鉛を混合後、加圧成形し 900 °C 程度で焼した後、高濃度酢酸等で酸化亜鉛のみを除去する方法を考えた。しかし、この方法では良好な多孔体を得るのに適した合成条件を調べるまで困難が予想されたので、現段階ではまだ実験を行っていない。

(1-c) PCM と低密度の有機物を混ぜ合わせ、セラミック殻を形成させてから焼成により有機物を除去する方法を考えた。具体的には、塩化ナトリウム(PCM)と、ポリスチレン-アセトン溶液を練り合わせたものを瞬間的に加熱して、塩化ナトリウム/発泡ポリスチレン複合体の作製を試みた。その後、セラミックでコーティングした後にポリスチレンを焼成する予定であったが、複合体の体積あたりの PCM 量を多くすることができず、蓄熱体として満足のいくものにならなかった。

これらの 3 方法では、現時点において満足のいくカプセルを得られていない。

(2) そこで次に、PCM を保持するセラミックそのものに直接空洞を導入する方法について検討した。可塑性のセラミック原料に有機物を混入して焼成すれば、有機物の燃焼により膨張した状態でセラミックが固まるものと考えられる。その可能性を検討するために、次の方法で予備実験を行った。加熱により燃焼する蔗糖(粉末)とセラミック原料である水ガラス(1号)をよく練り合わせ、べとつく表面を乾燥させるために 150 °C のオープンに入れた。このとき、蔗糖が発火温度に到達していないにもかかわらず、数分間で水ガラスが 5~10 倍程度に膨張して固化することを偶然発見した。得られた乾燥水ガラスをカッターナイフで切断したところ、いびつながらピンポン玉状の構造であることが確認できた。

その後の同様の実験により、この方法で中空セラミックスを作製するのに蔗糖は必要なく、代わりに水ガラスと反応しない微粉末と共に捏ねることで同様の物ができることが確認された。おそらくこの生成機構は、以下のとおりと考えられる。すなわち、水ガラスちゅうに含まれる揮発成分である水と、捏ねた際に混入した空気が加熱により膨張し、水ガラスを膨らませる。この際、通常の水ガラスではガスが抜けるが、粉末と混ぜて捏ねた水ガラス表面は適度に乾燥した状態にあるため、水蒸気等が表面を通過しづらくなり、結果中空の固体と

なるのであろう。蛇足ながら、蔗糖等の微粉末を混ぜることにより、粘性の大きい水ガラス表面がべとつかなくなるため、成形しやすくなるという利点もある。

なお、この方法によりカプセルを作製する折、水ガラスが可塑性を有している段階で PCM としてハンダを導入した蓄熱カプセルを作製し、ハンダの融点以上に加熱したところ、ハンダの膨張によるカプセルの破壊は確認されなかった。また、それらカプセルを割って内部のハンダの形状を調べたところ、変形しており明らかに液体を経ていたことが確認できた。これらの点から本方法により製造したカプセルが蓄熱デバイスとして有効であることが判明した。

《耐熱性付与》

以上に述べたとおり、水ガラスと、水ガラスに対して不活性な粉末を混練して 150 で数分間処理することで、ピンポン玉状のセラミックカプセルを合成することに成功した。しかし、カプセルをこの方法で作製した場合には、以下の問題が残る。

水ガラス由来のセラミックは軟化温度が低く、せいぜい 300 程度までしか昇温に耐えきれない

水に溶解しやすい

過熱により必要以上に膨らむため、カプセル殻の強度が低いうえ、体積あたり導入可能な PCM 量が低くなる

そこで、上記問題、の解決を、難水溶性の高融点物質を水ガラスに混入して焼結させることにより図った。具体的には、酸化マグネシウム(宇部マテリアル(株)提供 UCM-80, 粒径 ca0.05 μ)を水ガラスに混ぜて 2 ミリ ~ 4 ミリ程度の球形に丸めた後、150 10 分間乾燥によりカプセル状にした。さらにその後 600 60 分間加熱したのも作製し、それらの耐熱性、耐水性等の諸性質を調査した。その結果を次節で述べる。

《カプセルの物理的性質》

前節の方法により合成したセラミックカプセルは図 2 の写真に示すようなもので、殻の硬い中空の粒子であった(写真のカプセルは表面を部分的に割ったもの)。酸化マグネシウムを多めに混入することにより、膨張の際に重力で潰れづらくなり、ほぼ球形の独立孔を有するカプセルとなった。これらの物理的性質を表(次ページ)にまとめた。なお、耐熱性はそれぞれの温度で 60 分間加熱後、カプセルが互いにくっ付いているか否かで評価した。また、水溶性は水中に入れたカプセルの 5 日間放置後の状態から評価した。比重は、ランダムに選ん

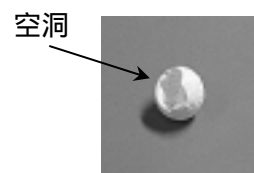


図 2 酸化マグネシウム
/水ガラス複合カプセル
酸化マグネシウム 30wt%
1,000 焼成後

表 酸化マグネシウム/水ガラス複合カプセルの物性

酸化マグネシウム 混入量/wt% ¹	耐熱性 ²		耐水性		比重 /gcm ⁻³	
	600	1,000	150 処理	600 処理	150 処理	600 処理
5	×		×	○	0.2	0.1
10	×		×	○	0.2	0.2
20			○	○	0.3	0.2
30	○	○	○	○	0.5	0.4
40	○	○	○	○	1.1	1.1

1 全体量のうち 酸化マグネシウムの割合(水ガラス固形分約 62wt%)

2 ○：加熱後変化なし， ○：カプセルわずかに接合， ×：離れないほど接合

だ5つ前後のカプセルから、体積を球形近似で計算して求めた。

表に示したとおり、ある程度以上の濃度で酸化マグネシウムを混入することにより、耐熱性が付与された。理屈のうえでは本方法により、少なくとも 1,000 程度の高温に相転移点のある PCM を導入した蓄熱体を作ることができる。また、600 以上に加熱することで、水溶性カプセルにも耐水性が付与された。これは、熱処理によりセラミックが分子レベルでネットワークを形成するために融解成分の水ガラスが保持されるためと推察できる。また、酸化マグネシウムの割合が増すほど比重が大きくなっているが、これは水ガラスと酸化マグネシウムの比重の違いに起因するものというより、むしろ膨張の程度に因るものであった。つまり、酸化マグネシウムの割合によって膨張率を調整できるので、PCM の物理的性質に応じて効率的に制御が可能となる。つまり、前節で挙げた欠点、の改善を図る目的で混ぜた酸化マグネシウムの割合の調整により、欠点もやや改善された。しかし、依然強度は低いレベルにあるので、用途に応じて膨張後にゾル-ゲル法でセラミックコーティングを行う等の処理を施すことで強度を向上させる必要もあるだろう。

4. 本法の利用分野例

本法により、少なくとも 1,000 までは熱的に安定なセラミックカプセルを得ることができた。このように利用できる温度の幅が広いので、蓄熱カプセルではこれまでに無かった利用法も考えられる。たとえば、カプセル表面に高比表面化処理を施し、触媒活性を付与させれば、不安定な熱源下でも反応が持続する機能性触媒となるであろう。一例をあげると、雲の通過により温度が乱高下する太陽集熱システムを用いた反応炉で化学反応触媒として用いれば、反応に必要な以上の熱量が供給される日照時に余剰の熱を取り込み、雲の通過時(短時間)にはその熱による改質反応が起こるはずであるので、反応の制御が容易になる。

上の例のように、本法は、アイデアだけでさまざまな分野で応用が期待できる蓄熱カプセルの製造法として有用なものであるといえよう。