



(12) 发明专利

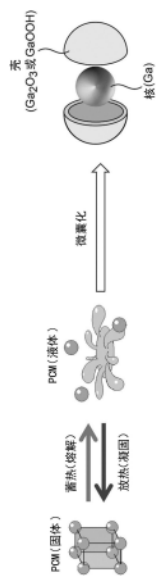
(10) 授权公告号 CN 114341309 B

(45) 授权公告日 2025. 03. 14

(21) 申请号 202080060730.4	芳贺美纪 长俊介 盛楠 川口贵大
(22) 申请日 2020.08.27	
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 114341309 A	(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任 公司 11021 专利代理师 朱丹
(43) 申请公布日 2022.04.12	
(30) 优先权数据 2019-155019 2019.08.27 JP	(51) Int.Cl. C09K 5/06 (2006.01) C09K 5/14 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2022.02.25	(56) 对比文件 KR 20190036278 A, 2019.04.04 US 2018257322 A1, 2018.09.13 S.Catalán-Gómez et.al..Size-selective breaking of the core-shell structure of gallium nanopariticules.《Nanotechnology》 .2018,第29卷(第35期),355707.
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2020/032341 2020.08.27	审查员 王雅
(87) PCT国际申请的公布数据 W02021/039899 JA 2021.03.04	
(73) 专利权人 国立大学法人北海道大学 地址 日本国北海道札幌市	
(72) 发明人 能村贵宏 檜山康平 坂井浩纪	权利要求书1页 说明书12页 附图30页

(54) 发明名称
潜热蓄热体微囊及其制造方法

(57) 摘要
潜热蓄热体微囊具备：包含镓或镓合金的核、以及覆盖核并包含镓氧化物或镓水合物的壳。其制造方法包括：将液体状态的镓或镓合金制成粒子的粒子化工序、在蒸馏水中加热粒子而在粒子的表面形成镓水合物的水处理工序、以及氧化镓水合物而形成包含镓氧化物的壳的氧化处理工序。另外，其制造方法包括：将液体状态的镓或镓合金制成粒子的粒子化工序、将粒子冷却而制成固体状态的冷却工序、以及将粒子浸渍在规定pH的水溶液中而形成包含镓水合物的壳的pH处理工序。



1. 一种潜热蓄热体微囊的制造方法,其特征在于包括:
将液体状态的镓制成粒子的粒子化工序、
在蒸馏水中加热所述粒子而在所述粒子的表面形成镓水合物的水处理工序、以及
氧化所述镓水合物而形成由 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 构成的壳的氧化处理工序,
所述氧化处理工序在 600°C 以上且 700°C 以下的温度进行,
所述水处理工序的温度为 $80^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。
2. 一种潜热蓄热体微囊,其特征在于,利用权利要求1所述的潜热蓄热体微囊的制造方法得到,
所述潜热蓄热体微囊由核和覆盖所述核的壳的2层结构构成,
所述核由镓构成,
所述壳由 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 构成,
所述壳的内部的体积是液体状态的所述核在熔点温度的体积的1.03倍以上。
3. 根据权利要求2所述的潜热蓄热体微囊,其特征在于,潜热蓄热体微囊的粒径为 $20\mu\text{m}$ 以上且 $60\mu\text{m}$ 以下。
4. 根据权利要求2或3所述的潜热蓄热体微囊,其特征在于,潜热蓄热体微囊的半径 r_1 与壳的膜厚 r_2 的比率,即 r_2/r_1 为0.025以上且0.07以下。

潜热蓄热体微囊及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及潜热蓄热体微囊及其制造方法,特别是涉及用包含镓氧化物或镓氢氧化物的壳覆盖包含镓或镓合金的核而得的潜热蓄热体微囊及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年,锂离子电池的开发不断推进,电池的高输出化、高容量化急速发展,但为了电池特性的优化、长寿理化、及安全性的进一步提高,需要高水平的电池的热管理。例如,在电池的充放电时,存在由于电池单元的发热而单元温度上升、导致电池性能的劣化、热失控的担忧,因而需要在电池的充放电时将单元温度维持在最优的温度($\sim 50^{\circ}\text{C}$ 左右)。

[0003] 另外,虽然电动汽车的续航里程得到改善,但另一方面,用于夏季期间的制冷、冬季期间的制热的电力消耗所导致的续航里程的减少正在成为问题。如果能够将在汽车内产生的热经由热泵而吸收、并有效地用于制冷或制热,则能够防止续航里程的减少,但与具有发动机这样的大的热源的内燃机汽车不同,电动汽车的热产生过程、热产生量少,因而需要更有效地收集热的高水平的热管理技术。

[0004] 针对于此,PCM(Phase Change Material:相变物质)有可能能够用作吸收来自锂离子电池的发热、将模块内维持在一定温度的热缓冲物。另外,通过将PCM配置在各热产生部位而回收在多个部位间断性产生的热,也有可能能够用作一定温度的热源。因此,提出了用金属制的无缝囊包裹正构烷烃之类的有机化合物而得的潜热蓄热体的使用(例如,参照专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2016-215745号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 然而,通常PCM的热导率低,例如就上述潜热蓄热体而言,热导率非常低,为约 $0.21\text{W/m}\cdot\text{K}$,存在无法迅速吸收热的问题。另外,在电动汽车的内部能够配置蓄热材料的空间极其有限,因而需要开发可柔软地改变形状的潜热蓄热体。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供热导率比以往的PCM高、且可柔软地改变形状的潜热蓄热体微囊及其制造方法。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明的一个方式是一种潜热蓄热体微囊,其具备:

[0013] 包含镓或镓合金的核、以及

[0014] 覆盖核并包含镓氧化物的壳。

[0015] 本发明的另一个方式是一种潜热蓄热体微囊,其具备:

[0016] 包含镓或镓合金的核、以及

- [0017] 覆盖核并包含镓水合物的壳。
- [0018] 本发明的另一个方式是一种潜热蓄热体微囊的制造方法,其特征在于包括:
- [0019] 将液体状态的镓或镓合金制成粒子的粒子化工序;
- [0020] 在蒸馏水中加热粒子而在粒子的表面形成镓水合物的水处理工序;以及
- [0021] 氧化镓水合物而形成包含镓氧化物的壳的氧化处理工序。
- [0022] 本发明的另一个方式是一种潜热蓄热体微囊的制造方法,其特征在于包括:
- [0023] 将液体状态的镓或镓合金制成粒子的粒子化工序;
- [0024] 将粒子冷却而制成固体状态的冷却工序;以及
- [0025] 将粒子浸渍在规定pH的水溶液中而形成包含镓水合物的壳的pH处理工序。
- [0026] 发明效果
- [0027] 通过本发明的方式的潜热蓄热体微囊,能够提供热导率和蓄热密度高、且形状柔软的蓄热材料。
- [0028] 另外,通过本发明的方式的潜热蓄热体微囊的制造方法,能够提供热导率和蓄热密度高、且热耐久性高的潜热蓄热体微囊。

附图说明

- [0029] 图1是说明本发明的实施方式的潜热蓄热体微囊的示意图。
- [0030] 图2是混合物壳中的 β -Ga₂O₃的重量比例与基于重量的蓄热量的关系。
- [0031] 图3是说明用壳覆盖液体状态的镓的潜热蓄热体微囊的制造方法的图。
- [0032] 图4是改变氧化处理工序的氧化温度的情况下的表面的SEM照片。
- [0033] 图5是用XRD考察形成壳的镓氧化物而得的结果。
- [0034] 图6是潜热量/熔点的差示扫描热量的测定结果。
- [0035] 图7是对于化学转化处理后、氧化处理后的试样进行重复蓄放热试验前后的SEM照片。
- [0036] 图8是对于氧化处理后的试样,相变次数(循环)与归一化后的潜热、相变温度的关系,以及重复蓄放热试验后的试样的表面SEM照片。
- [0037] 图9是说明用壳覆盖液体状态的镓的潜热蓄热体微囊的制造方法的图。
- [0038] 图10是在80°C、100°C进行化学转化处理后的潜热蓄热体微囊的SEM照片。
- [0039] 图11是将水处理温度设为80°C、100°C、将水处理时间设为3小时的情况下的壳的XRD分析结果。
- [0040] 图12是对于与图11相同的试样测定潜热量而得的结果。
- [0041] 图13是将水处理时间设为15分钟、3小时、5小时的情况下的水处理后的潜热蓄热体微囊的SEM照片。
- [0042] 图14是水处理时间为5小时、处理温度为100°C的情况下的潜热蓄热体微囊的SEM照片。
- [0043] 图15是将水处理温度设为100°C、改变水处理时间的情况下的壳的XRD分析结果。
- [0044] 图16是对于与图15相同的试样测定潜热量而得的结果。
- [0045] 图17是GaOOH壳的热耐久性试验的结果。
- [0046] 图18是水处理工序后、氧化处理工序后的截面的SEM-EDS结果。

- [0047] 图19是说明用壳覆盖固体状态的镓的潜热蓄热体微囊的制造方法的图。
- [0048] 图20是改变pH处理条件的情况下的潜热蓄热体微囊的表面的SEM照片。
- [0049] 图21是在pH11的条件下的处理时间5小时的潜热蓄热体微囊的截面SEM照片。
- [0050] 图22是对于图20的6个试样进行X射线衍射而得的结果。
- [0051] 图23是氧化处理时间与氧化处理中的重量变化的关系。
- [0052] 图24是对于图20的6个试样的潜热的差示扫描热量的测定结果。
- [0053] 图25是对在pH11的条件下的处理时间5小时的试样进行重复蓄放热试验前后的SEM照片。
- [0054] 图26是在pH为7~11的溶液中搅拌5小时后的潜热蓄热体微囊的表面的SEM照片。
- [0055] 图27是对于图26的6个试样进行X射线衍射而得的结果。
- [0056] 图28是对于图26的6个试样的潜热的差示扫描热量的测定结果。
- [0057] 图29是在pH9、11的溶液中进行处理而得的潜热蓄热体微囊和Ga的熔融/凝固的差示扫描热量的测定结果。
- [0058] 图30是在pH9、11的溶液中进行处理而得的潜热蓄热体微囊的重复试验前后的表面SEM照片。

具体实施方式

[0059] 1. 潜热蓄热体微囊

[0060] 图1是说明本发明的实施方式的潜热蓄热体微囊(以下,也简称为“微囊”)的示意图。在本发明的实施方式中,将作为PCM(Phase Change Material:相变物质)的镓用作潜热蓄热体。镓的熔点约为 29.8°C ,在熔点附近从固体熔解为液体时蓄热,相反地从液体凝固为固体时放热。

[0061] 因此,通过将镓密封于在作为潜热蓄热体使用的温度范围不熔融的微囊,从而能够将潜热蓄热体一直以固体的形式而使用。另外,通过制成直径为数十 μm 的微囊,从而传热面积变大,热响应性提高。

[0062] 蓄热材料通过由直径为数十 μm 的潜热蓄热体微囊的集合体形成,从而能够任意地改变大小、形状。因此,也可配置在能够配置蓄热材料的空间极其有限的电动汽车等的内部。

[0063] 如图1的右图所示,潜热蓄热体微囊包含:含有镓(Ga)的核、以及含有镓氧化物或镓水合物(Ga_2O_3 或 GaOOH)的壳(囊)。

[0064] (1) 镓/镓氧化物微囊

[0065] 在潜热蓄热体微囊的核包含镓(Ga)、壳包含镓的氧化物的情况下,镓的氧化物(Ga_2O_3)包含 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、或者 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 与 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的混合物。

[0066] 图2表示在潜热蓄热体微囊中混合物壳所占的体积比例为0.1时的、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 相对于混合物壳总体的重量比例($(\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3)/(\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3+\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3)$)与基于重量的蓄热量的关系。由图2可知, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的比例越高,则微囊的基于重量的蓄热量越高。像这样,优选壳中的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的比例高,例如,优选重量比例为0.7以上且1以下的范围。

[0067] 对于壳完全由 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 形成的微囊而言,当壳的体积比例为0.1时,蓄热密度成为约 $426\text{MJ}/\text{m}^3$ 。这与专利文献1中记载的将核设为石蜡系有机化合物而得的微囊的蓄热密度(约

180MJ/m³)相比,为约2.4倍的大小。

[0068] 微囊大致为球体,直径为20μm以上且60μm以下,优选为30μm以上且40μm以下。另外,包含镓氧化物的壳的膜厚例如优选为0.5μm以上且1.0μm以下。微囊的半径r1与壳的膜厚r2的比率(r2/r1)优选为0.025以上且0.07以下。

[0069] 通过将微囊制成直径为20μm~60μm左右的球体,从而能够增大传热面积(微囊的表面积)。另外,核的热导率约为40W/mK。这与专利文献1中记载的将核设为石蜡系有机化合物而得的微囊的核的热导率(约0.21W/mK)相比,为约200倍的大小。

[0070] 另外,微囊的密度为5910kg/m³。这与专利文献1中记载的将核设为石蜡系有机化合物而得的微囊的密度(约900kg/m³)相比,为6倍以上的大小。

[0071] 在本发明的实施方式的微囊中,在镓在熔点以下成为了固体的状态下,壳的内部空间的体积形成为与镓的体积相同或比其更大。由此,在将微囊用于蓄热的情况下,即使镓的体积通过相变而增加,核也不会破损,能够形成可靠性高的微囊。

[0072] 需要说明的是,除了纯镓以外,核的金属也可以是Ga-In、Ga-Sn、Ga-Zn等镓合金。通过添加In、Sn、Zn等,从而能够改变核的熔点。

[0073] 另外,在微囊中,在包含镓或镓合金的核与包含镓氧化物的壳的边界,也可以包含含有Ga或Ga合金、以及Ga₂O₃这两者的区域。

[0074] (2) 镓/镓水合物微囊

[0075] 在潜热蓄热体微囊的核包含镓(Ga)、壳包含镓的水合物的情况下,镓的水合物例如包含GaOOH。

[0076] 微囊大致为球体,直径为20μm以上且60μm以下,优选为30μm以上且40μm以下。另外,包含镓水合物的壳的膜厚例如优选为0.5μm以上且1.0μm以下。微囊的半径r1与壳的膜厚r2的比率(r2/r1)优选为0.025以上且0.07以下。

[0077] 在本发明的实施方式的微囊中,在镓在熔点以下成为了固体的状态下,壳的内部空间的体积形成为与镓的体积相同或比其更大。由此,在将微囊用于蓄热的情况下,即使镓的体积通过相变而增加,核也不会破损,能够形成可靠性高的微囊。

[0078] 需要说明的是,除了纯镓以外,核的金属也可以是Ga-In、Ga-Sn、Ga-Zn等镓合金。通过添加In、Sn、Zn等,从而能够改变核的熔点。

[0079] 另外,在微囊中,在包含镓或镓合金的核与包含镓氧化物的壳的边界,也可以包含含有Ga或Ga合金、以及Ga₂O₃这两者的区域。

[0080] 2. 潜热蓄热体微囊的制造方法

[0081] 镓从液体凝固为固体时,体积膨胀3.2%。因此,在用固体的壳覆盖液体的镓而得的微囊中,存在当镓凝固时镓体积膨胀、微囊破损的问题。

[0082] 在本发明的实施方式中,如上所述,在核的镓在熔点以下成为了固体的状态下,壳的内部空间的体积被制作成与镓的体积相同或比其更大。在这样的微囊的制作中,使用以下制造方法:(1)在用壳覆盖液体状态的镓的情况下,将镓从熔点加热,在预先使体积膨胀3.2%以上的状态(体积为约1.03倍以上)下用壳覆盖的制造方法;或者(2)将镓冷却至熔点以下,使其成为固体状态并用壳覆盖的制造方法。

[0083] 以下,对于本发明的实施方式的潜热蓄热体微囊的制造方法,以(1)用壳覆盖液体状态的镓的制造方法、(2)用壳覆盖固体状态的镓的制造方法的顺序进行说明。需要说明的

是, (1) 的方法对应于镓/镓氧化物微囊的制造方法, (2) 的方法对应于镓/镓水合物微囊的制造方法。

[0084] (1) 用壳覆盖液体状态的镓的制造方法

[0085] : 镓/镓氧化物微囊的制造方法

[0086] (1-1) 制造方法

[0087] 图3是说明用壳覆盖液体状态的镓的潜热蓄热体微囊的制造方法的图。制造方法包括图3所示的[1]~[3]这三个工序。

[0088] [1] 镓粒子制作工序

[0089] 准备薄膜旋转型混合机, 在反应容器内加入镓1.0g和蒸馏水10ml。蒸馏水的温度为镓的熔点(约29.8℃)以上的温度, 在此保持在40℃。镓的熔点约为29.8℃, 因而在该状态下镓为液体。

[0090] 接下来, 以转速16000rpm使转子旋转30分钟, 将加入有镓的蒸馏水进行搅拌。由此, 直径约为30μm的液体的镓粒子分散在蒸馏水中。

[0091] [2] 化学转化处理(水处理) 工序

[0092] 在分散有液体的镓粒子的蒸馏水中, 进一步加入蒸馏水而使其成为合计100ml。将蒸馏水的温度保持在100℃, 用热搅拌器搅拌3小时。由此, 镓粒子的表面被薄的镓水合物、例如GaOOH覆盖。

[0093] [3] 氧化处理工序

[0094] 将镓粒子从蒸馏水中取出, 进行氧化处理。在氧气氛中, 在300℃~700℃的范围内的温度、例如600℃保持3小时。在该工序中, 通过脱水反应, GaOOH膜变化为固体的镓氧化物膜。另外, 伴随着作为核的Ga的体积膨胀, 镓氧化物的膜发生龟裂, 与此同时, 存在于该龟裂附近的液体Ga瞬时与气氛中的氧反应, 形成镓氧化物。通过该液体Ga的氧化而生成的镓氧化物将源自GaOOH膜的镓氧化物膜所产生的龟裂部分覆盖, 进行一体化, 由此镓粒子的表面被固体的镓氧化物覆盖。

[0095] 如上所述, 镓的熔点约为29.8℃, 从液体凝固为固体时体积膨胀3.2%。因此, 在用固体的镓氧化物覆盖液体的镓而得的微囊中, 存在当镓凝固时镓体积膨胀而微囊破损的问题。因此, 在该氧化处理工序中, 在使液体的镓的体积预先膨胀了3.2%的状态下对表面进行氧化, 用固体的镓氧化物覆盖镓。

[0096] 具体而言, 通过加热至约280℃, 从而液体的镓体积膨胀约3.2%。在此, 加热至600℃, 在镓的表面形成镓氧化物的壳。

[0097] 通过以上工序, 完成用包含固体的镓氧化物(Ga₂O₃)的壳覆盖包含液体的镓(Ga)的核而成的潜热蓄热体微囊。

[0098] (1-2) 镓/镓氧化物微囊的评价

[0099] 对于由本发明的实施方式的制造方法制作的潜热蓄热体微囊, 进行

[0100] • 粒子表面/截面观察(SEM-EDS)

[0101] • 壳的鉴定(XRD)

[0102] • 潜热量/熔点测定(DSC)

[0103] • 重复蓄放热试验,

[0104] 从而进行潜热蓄热体微囊的评价。

[0105] 粒子表面/截面观察 (SEM-EDS)

[0106] 图4是将上述[3]氧化处理工序的氧化温度设为300℃、400℃、500℃、600℃、700℃的情况下的表面的SEM-EDS照片。其他氧化处理条件相同。

[0107] 在图4的SEM照片中,拍摄成球状的是表面被镓氧化物覆盖而得的微囊。在氧化温度为300℃、400℃、500℃的情况下,表面的镓氧化物出现龟裂(例如,300℃的照片的中央的微囊),微囊内部的镓露出。另一方面,在600℃、700℃中看不到这样的龟裂。据认为这是因为,即使出现龟裂,露出的镓也被再次氧化而进行了自我修复。

[0108] 像这样,在使用600℃和700℃作为氧化处理温度的情况下,可以在核的镓膨胀3.2%以上的状态下用镓氧化物的壳覆盖核,镓的囊化得以成功。

[0109] 壳的鉴定 (XRD)

[0110] 图5是用XRD (X射线衍射法) 考察形成壳的镓氧化物而得的结果。使用化学转化处理后的试样、以及在氧气氛中在600℃进行氧化处理3小时而得的试样。在化学转化处理后的试样中,GaOOH(□)与Ga(○)一起被检出。另一方面,在氧化处理后的试样中, β -Ga₂O₃(△)被检出而代替了GaOOH(□)。

[0111] 由图5可知,在化学转化处理后,形成了Ga核的表面被GaOOH的壳覆盖而得的微囊,另一方面,在氧化处理后,形成了Ga核的表面被 β -Ga₂O₃的壳覆盖而得的微囊。

[0112] 潜热量/熔点测定 (DSC)

[0113] 图6是潜热量/熔点的差示扫描热量测定 (DSC) 结果。左图为蓄热 (升温) 时,右图为放热 (冷却) 时,横轴表示温度,纵轴表示热流。图6中,L为潜热,T_m为熔点。化学转化处理条件、氧化处理条件与图5相同。

[0114] 在图6的左图中,关于潜热,在纯Ga为92J/g,化学转化处理后为47.3 (25+22.3) J/g,氧化处理后为51J/g。另外,在右图中,关于潜热,在纯Ga为97J/g,化学转化处理后为46J/g,氧化处理后为46J/g。像这样,可知在化学转化处理后、氧化处理后,能够保持纯Ga的约50%的潜热量。

[0115] 另一方面,对于化学转化处理后、氧化处理后的试样,与纯Ga相比,确认到熔点的降低 (过冷却)。

[0116] 重复蓄放热试验

[0117] 图7是对于化学转化处理后、氧化处理后的试样进行重复蓄放热试验前后的SEM-EDS照片。图7的上部为化学转化处理后,图7的下部为氧化处理后,分别表示蓄放热试验前后的SEM照片。化学转化处理、氧化处理的条件与图5的试样相同。关于重复蓄放热,在-80℃至50℃的温度范围进行10次蓄放热、即固相-液相间的相变。

[0118] 由图7可知,在化学转化处理后的试样 (Ga核和GaOOH壳) 中,在试验后在一部分壳确认到破损。另一方面,在氧化处理后 (Ga核和 β -Ga₂O₃壳) 的试样中,虽然看到了一部分粒子凝聚,但没有壳的破损,能够确认成为了良好的微囊。

[0119] 图8是对于氧化处理后 (氧化温度:600℃) 的试样,重复10次固相-液相间的相变 (熔融和凝固的组合10次) 作为重复蓄放热试验的情况下的相变次数 (循环) 与归一化后的潜热、相变温度的关系,以及重复蓄放热试验后的试样的表面SEM照片。横轴为相变次数 (循环),纵轴为归一化后的潜热和相变温度。归一化以将初始值设为1的情况下的值 (除以第1次相变的值而得的值) 表示。

[0120] 由图8可知,即使重复10次固相-液相间的相变,熔融潜热、凝固潜热、熔融温度、凝固温度几乎没有变化,相对于初始值为 ± 0.0001 的范围内的变化。即,可知即使重复相变,蓄放热特性也稳定。

[0121] 另外,若观看图8的SEM照片,则虽然在一部分试样看到了Ga核的漏出、凝聚,但粒子基本都维持球状,由此认为蓄放热特性也稳定。

[0122] 如上所述,通过进行[1]镓粒子制作工序、[2]化学转化处理(水处理)工序、[3]氧化处理工序,从而得到了在使Ga体积膨胀3.2%的状态下用 β -Ga₂O₃壳进行覆盖而得的微囊。在微囊中,得到了纯Ga的约50%的潜热量。另外,重复蓄放热试验的结果是几乎没有壳的破损,可知得到了稳定的蓄放热特性。

[0123] (1-3)壳的膜厚的调节

[0124] 对于用 β -Ga₂O₃壳覆盖Ga核而得的微囊,改变[2]化学转化处理(水处理)条件,进行壳的膜厚的调节。图9表示将[1]镓粒子制作条件、[3]氧化处理条件固定、使[2]化学转化处理(水处理)条件变化而得的微囊的制造方法。对于进行了[1]镓粒子制作工序、[2]化学转化处理(水处理)工序、进行[3]氧化处理工序前的试样,进行了以下的评价。换言之,在 β -Ga₂O₃壳的前体的状态下进行了壳的评价。

[0125] 除了将蒸馏水的温度设为35℃以外,[1]镓粒子制作条件与图1相同。另外,[2]化学转化处理(水处理)中,在60℃~100℃的范围内选择温度,处理时间也在5分钟~5小时的范围内选择。

[0126] 对于所制作的微囊,进行

[0127] • 粒子表面观察(SEM-EDS)

[0128] • 壳的鉴定(XRD)

[0129] • 潜热量/熔点测定(DSC)

[0130] • 重复蓄放热试验,

[0131] 进行了潜热蓄热体微囊的评价。

[0132] 粒子表面观察(SEM-EDS)

[0133] 图10是在将水处理温度设为60℃、70℃、80℃、100℃、将水处理时间设为3小时的情况下的、在80℃和100℃的条件下化学转化处理(水处理)后的微囊的SEM照片。上部为表面照片,下部为截面照片。在将水处理温度设为80℃、100℃的情况下,可知在Ga核的表面形成了壳(GaOOH晶体)。关于壳的膜厚,100℃的膜厚比80℃更厚。另一方面,在将化学转化处理温度设为60℃、70℃而得的试样中,在表面没有形成析出物。

[0134] 壳的鉴定(XRD)

[0135] 图11是在将水处理温度设为在Ga核的表面析出了壳的80℃、100℃、将水处理时间设为3小时的情况下的壳的XRD分析结果。在80℃、100℃进行水处理而得的试样中,确认到在水处理前的Ga粒子中看不到的由GaOOH造成的峰,可知GaOOH作为壳而析出。特别是,在100℃进行了水处理而得的试样中,看到了更大的峰。认为该GaOOH在后面的氧化处理中成为 β -Ga₂O₃。

[0136] 潜热量/熔点测定(DSC)

[0137] 图12是对于与图11相同的试样,测定潜热量而得的结果,在图12中,横轴表示温度,纵轴表示热流。对于Ga粒子,潜热为82J/g,但对于80℃、100℃的试样,潜热分别为56J/

g、46J/g。认为通过用GaOOH的壳覆盖Ga的核,潜热变小。特别是,认为100℃的试样的壳的膜厚比80℃的试样更大。另外,在80℃、100℃的试样中,看到了熔点的降低(过冷却)。

[0138] 接着,根据图10~图12的结果,对于使用膜厚成为最厚的水处理温度100℃、将化学转化处理时间设为5分钟、15分钟、3小时、5小时而得的试样,进行

[0139] • 粒子表面观察(SEM-EDS)

[0140] • 壳的鉴定(XRD)

[0141] • 潜热量/熔点测定(DSC)

[0142] • 重复蓄放热试验,

[0143] 进行了潜热蓄热体微囊的评价。

[0144] 粒子表面观察(SEM-EDS)

[0145] 图13是在将水处理时间设为15分钟、3小时、5小时的情况下的、水处理后的微囊的SEM照片。上部为表面照片,下部为截面照片。水处理温度为100℃。可知在水处理时间15分钟以上,在Ga核的表面形成了壳(GaOOH晶体)。水处理时间越长,则壳的膜厚变得越厚。需要说明的是,在水处理时间为5分钟的试样中,在表面没有形成析出物。

[0146] 图14是水处理时间为5小时、处理温度为100℃(图13的右端)的情况下的、微囊的SEM照片。形状从球状而略有变形,但可知形成了膜厚大的壳。

[0147] 壳的鉴定(XRD)

[0148] 图15是将水处理温度设为100℃、将水处理时间设为15分钟、1小时、3小时、5小时的情况下的、壳的XRD分析结果。在进行了15分钟以上的水处理而得的试样中,确认到在水处理前的Ga粒子中看不到的由GaOOH造成的峰,可知作为壳而析出了GaOOH。

[0149] 潜热量/熔点测定(DSC)

[0150] 图16是对于与图15相同的试样,测定潜热量而得的结果,在图16中,横轴表示温度,纵轴表示热流。水处理温度为100℃。对于Ga粒子,潜热为82J/g,但对于水处理时间为15分钟、1小时、3小时、5小时的试样,潜热分别为57J/g、36J/g、54J/g。认为通过用GaOOH的壳覆盖Ga的核,潜热变小。另外,在各个试样中,看到了熔点的降低(过冷却)。

[0151] 如上所述,可知在规定的水处理条件下,在Ga粒子的表面形成了GaOOH壳,特别是,水处理温度越高,水处理时间越长,则壳的膜厚变得越厚。该GaOOH壳被认为是经由[3]氧化工序而形成的 β -Ga₂O₃壳的所谓的前体。

[0152] (1-4) GaOOH壳的热耐久性试验

[0153] 图17是在Ga粒子的表面形成的GaOOH壳的热耐久性试验的结果,在图17中,横轴表示加热时间,纵轴表示重量变化率、加热温度。图17中,示出了温度曲线(虚线)和TG曲线(实线)。

[0154] 在以一定比例使温度上升的情况下,当试样的温度超过约250℃时,则如TG曲线所示,试样的质量减少。认为这是由于GaOOH壳脱水,发生了如下反应:

[0155] $2\text{GaOOH} \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

[0156] (1-5) 水处理工序后、氧化处理工序后的SEM和EDS

[0157] 图18是用图9所示的方法在[2]水处理工序之后、及[3]氧化处理工序之后分别对试样的截面进行SEM(扫描型电子显微镜)观察和EDS(X射线分析)而得的结果。

[0158] [2]水处理条件是处理温度100℃、处理时间3小时,形成了良好的GaOOH壳的条件。

另外,[3]氧化处理条件设为在氧气氛围中、处理温度600℃、处理时间3小时。

[0159] 在图18中,上部是[2]化学转化处理(水处理)工序后,下部是[3]氧化处理工序后。另外,左端的两张是截面的SEM照片,其他四张是Ga和O的EDS结果。由SEM照片可知,在[2]水处理工序后、[3]氧化处理工序后的任一者中,均在表面形成了壳。另外,由EDS的结果可知,在表面形成的是Ga与O的化合物。[3]氧化处理工序在比GaOOH分解的温度250℃更高的600℃的条件下进行,因而认为[2]水处理工序后的壳是GaOOH,[3]氧化处理工序后的壳是 β -Ga₂O₃。

[0160] 壳的膜厚在[2]水处理工序后、[3]氧化处理工序后的任一者中均为大致相同程度的膜厚,为1~2μm。由此可知,通过调节[2]水处理工序的处理条件(温度、时间)、控制GaOOH壳的膜厚,从而也能够控制[3]氧化处理工序后的Ga₂O₃壳的膜厚。

[0161] (2) 用壳覆盖固体状态的镓的制造方法

[0162] :镓/镓水合物微囊的制造方法

[0163] (2-1) 制造方法

[0164] 图19是说明用壳覆盖固体状态的镓的潜热蓄热体微囊的制造方法的图。制造方法包括图19所示的[1]~[3]这三个工序。

[0165] [1] 镓粒子制作工序

[0166] 准备薄膜旋转型混合机,在反应容器内加入镓1.0g和蒸馏水10ml。将蒸馏水的温度保持在35℃。镓的熔点约为29.8℃,因而镓在该状态下为液体。

[0167] 接下来,以转速16000rpm使转子旋转10分钟,对加入有镓的蒸馏水进行搅拌。由此,直径约为30μm的液体的镓粒子分散在蒸馏水中。

[0168] [2] 镓粒子的冷却工序

[0169] 将液体的镓粒子取出,放入至烧杯等容器,用液氮(沸点:-196℃)冷却20分钟。由此,镓粒子凝固,得到固体的镓粒子。

[0170] [3] pH处理工序

[0171] 固体的Ga粒子按大小进行筛分,对直径为20μm~53μm的Ga粒子进行分选。将Ga粒子放入室温(25℃)的蒸馏水,用热搅拌器进行搅拌。将氨(1.0mol/L)用于pH调节剂,将蒸馏水调节至pH11。pH处理时间(浸渍时间)在15分钟~12小时之间选择,例如设为3小时。由此,固体的镓粒子的表面被固体的镓水合物覆盖。

[0172] 如上所述,镓的熔点约为29.8℃,从液体凝固为固体时体积膨胀3.2%。因此,通过用固体的壳覆盖固体状态的Ga粒子,从而能够防止由Ga凝固时的体积膨胀所引起的壳的损伤。

[0173] 通过以上工序,完成用包含固体的镓水合物(GaOOH)的壳覆盖包含固体的镓(Ga)的核而成的潜热蓄热体微囊。需要说明的是,如上所述(参照图17),GaOOH在250℃以上脱水而成为Ga₂O₃,因而镓/镓水合物微囊的耐热温度低于250℃,使用环境也限制在低于约250℃。

[0174] (2-2) 处理时间的调节

[0175] 在[3]pH处理工序中,调节处理时间。加入Ga的溶液的pH固定为11,溶液的温度固定为室温(25℃),将用热搅拌器进行搅拌的处理时间设定为15分钟、1小时、3小时、5小时、8小时、12小时。对于所制作的潜热蓄热体微囊,进行

[0176] • 粒子表面/截面观察 (SEM-EDS)

[0177] • 壳的鉴定 (XRD)

[0178] • 潜热测定 (DSC)

[0179] • 重复蓄放热试验,

[0180] 进行了潜热蓄热体微囊的评价。

[0181] 粒子表面观察 (SEM-EDS)

[0182] 图20是在pH11的溶液中搅拌15分钟、1小时、3小时、5小时、8小时、12小时后,潜热蓄热体微囊的表面的SEM照片。若处理时间为3小时以上,则在微囊的表面看到了蜂窝(蜂巢)结构。认为在Ga粒子的周围形成了Ga的水合物GaOOH。

[0183] 图21是在pH11且处理时间为5小时的情况下的微囊的截面的SEM照片。在Ga粒子的周围确认到膜厚约为0.5 μ m的壳。如上所述,认为是包含GaOOH的壳。

[0184] 壳的鉴定 (XRD)

[0185] 图22是为了鉴定微囊表面的物质,对图20的6个试样进行X射线衍射 (XRD) 而得的结果。在所有试样中,均未确认到Ga以外的峰。根据图20的蜂窝结构,Ga的水合物被认为是无定形状态而不是结晶状态,因此认为,在XRD中未检测到GaOOH。

[0186] 接着,为了考察在微囊的表面所形成的蜂窝结构为GaOOH,对进行了[3]pH处理工序 (pH11 $\times$ 5小时) 而得的试样进行氧化处理,考察重量变化。氧化处理在氧气氛 (O₂流量:200ml/分钟) 中进行30分钟以上。

[0187] 图23表示氧化处理时间与氧化处理中的重量变化的关系。横轴为氧化处理时间,纵轴为重量变化率和处理温度。由图22可知,加热后立即开始重量减少,经过20分钟后,重量大致恒定。

[0188] 该重量减少被认为是基于

[0189] $2\text{GaOOH} \rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

[0190] 的从GaOOH的脱水所致,认为图20的蜂窝结构是GaOOH。

[0191] 潜热测定 (DSC)

[0192] 图24是对于图20的6个试样的潜热的差示扫描热量测定 (DSC) 结果。从50 $^{\circ}\text{C}$ 至-80 $^{\circ}\text{C}$,以冷却速度2 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的方式冷却而进行测定。气氛设为Ar气氛,Ar流量设为50ml/分钟。处理前的Ga粒子的潜热为82J/g,相对于此,处理时间为12小时的情况下潜热也为85J/g,潜热量在试样间未看到大的差异。认为这是因为即使延长处理时间,在Ga粒子周围析出的GaOOH的量、即GaOOH壳的膜厚也没有大的变化。

[0193] 重复蓄放热试验

[0194] 图25表示对在pH11且处理时间为5小时的试样进行重复蓄放热试验前后的SEM照片。左为耐久性试验前的SEM照片,右为耐久性试验后的SEM照片。关于重复蓄放热,在-80 $^{\circ}\text{C}$ 至50 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围,进行10次蓄放热,即固相-液相间的相变。气氛为Ar气氛,Ar流量设为50ml/分钟。

[0195] 由耐久性试验后的SEM照片可知,虽然在壳的一部分看到洞、漏出,但在该条件下形成的微囊对于重复试验显示良好的耐久性。

[0196] 如上所述,在[3]pH处理工序中,在pH11的条件下将处理时间设为至少5小时,从而得到以覆盖Ga粒子的方式形成了GaOOH壳的潜热蓄热体微囊。在该微囊中,得到了与Ga粒子

没有变化的潜热量,得到了良好的蓄放热特性,并且得到了良好的重复耐久性。

[0197] (2-3)pH的调节

[0198] 在[3]pH处理工序中,调节pH。将加入Ga的溶液的pH设为7、8、9、10、11。溶液的温度固定为室温(25℃),将用热搅拌器进行搅拌的处理时间设定为5小时。对于所制作的潜热蓄热体微囊,进行

[0199] • 粒子表面观察(SEM-EDS)

[0200] • 壳的鉴定(XRD)

[0201] • 潜热测定(DSC),

[0202] 进行了潜热蓄热体微囊的评价。

[0203] 粒子表面观察(SEM-EDS)

[0204] 图26是在pH为7、8、9、10、11的溶液在室温(25℃)搅拌5小时后的、潜热蓄热体微囊的表面的SEM照片。当处理时间为3小时以上时,在微囊的表面看到了蜂窝(蜂的巢)结构。认为在Ga粒子的周围形成了Ga的水合物GaOOH。

[0205] 壳的鉴定(XRD)

[0206] 图27是对图26的6个试样进行X射线衍射(XRD)而得的结果。在pH8、9、10的试样中,观察到了GaOOH的峰。这是通过

[0207] $\text{Ga}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{GaOOH} + 1/2\text{H}_2$

[0208] 从而在Ga的周围形成了Ga的水合物GaOOH。另一方面,在pH11的试样中,未观察到GaOOH的峰。认为这是因为如“(2-2)处理时间的调节”中所述的那样,在pH11的条件下,GaOOH成为无定形状态。在图27中,在pH9的条件下GaOOH的峰最大。

[0209] 潜热测定(DSC)

[0210] 图28是对于图26的6个试样的潜热的差示扫描热量测定(DSC)结果。从50℃至-80℃,以冷却速度2℃/分钟的方式冷却而进行测定。气氛设为Ar气氛,Ar流量设为50ml/分钟。处理前的Ga粒子的潜热量为82J/g,相对于此,在pH7、8、9、10、11的条件下,潜热量分别为97J/g、73J/g、61J/g、81J/g、74J/g。

[0211] 在pH9的条件下潜热量变小,认为这是因为作为壳的GaOOH的膜厚最大。

[0212] 图29是在pH9、11的溶液中进行处理而得的潜热蓄热体微囊和Ga的熔融/凝固的差示扫描热量的测定结果。横轴为温度,纵轴为热流,显示MEPCM-9(pH9)、MEPCM-11(pH11)、及Ga粒子的测定结果。关于凝固时的潜热,在纯Ga为85J/g,相对于此,在MEPCM-9为61J/g,在MEPCM-11为86J/g。另外,关于熔融时的潜热,在纯Ga为83J/g,相对于此,在MEPCM-9为59J/g,在MEPCM-11为88J/g。像这样,可知相比于在pH9的溶液中进行处理的情况,通过在pH11的溶液中进行处理,从而得到更接近于纯Ga的潜热。

[0213] 图30是对MEPCM-9(pH9)、MEPCM-11(pH11)进行重复蓄放热试验(重复次数:10次)前后的试样的表面SEM照片。关于MEPCM-9(pH9),重复蓄放热试验后,在试样的表面看到了由Ga核的漏出造成的突起。另一方面,关于MEPCM-11(pH11),在重复蓄放热试验的前后,维持了球状的试样形状,也未观察到突起。像这样,可知通过对于水处理工序的水溶液将pH进行优化(pH11),从而即使进行重复蓄放热,试样的形状也得以维持,得到了良好的蓄放热特性。

[0214] 如上所述,通过调节[3]pH处理工序的pH、处理时间,从而能够在固体状态的镓核

的周围形成良好的GaOOH壳,得到良好的蓄放热特性。GaOOH也可以是蜂窝状的无定形状态。

[0215] 产业上的可利用性

[0216] 本发明的潜热蓄热体微囊可以作为柔软形状的蓄热材料而在电动汽车等中使用。

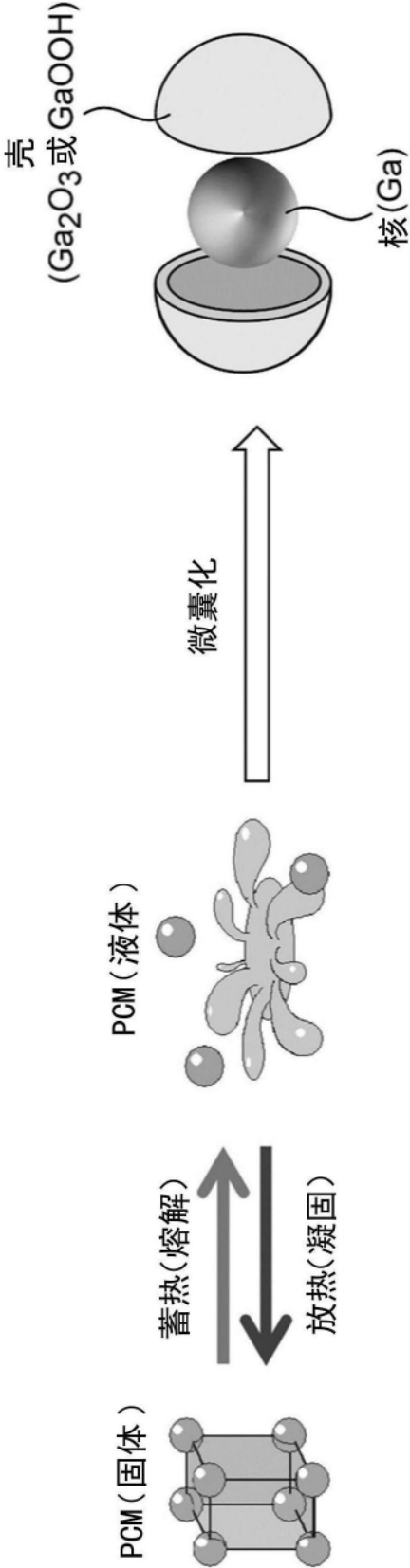


图1

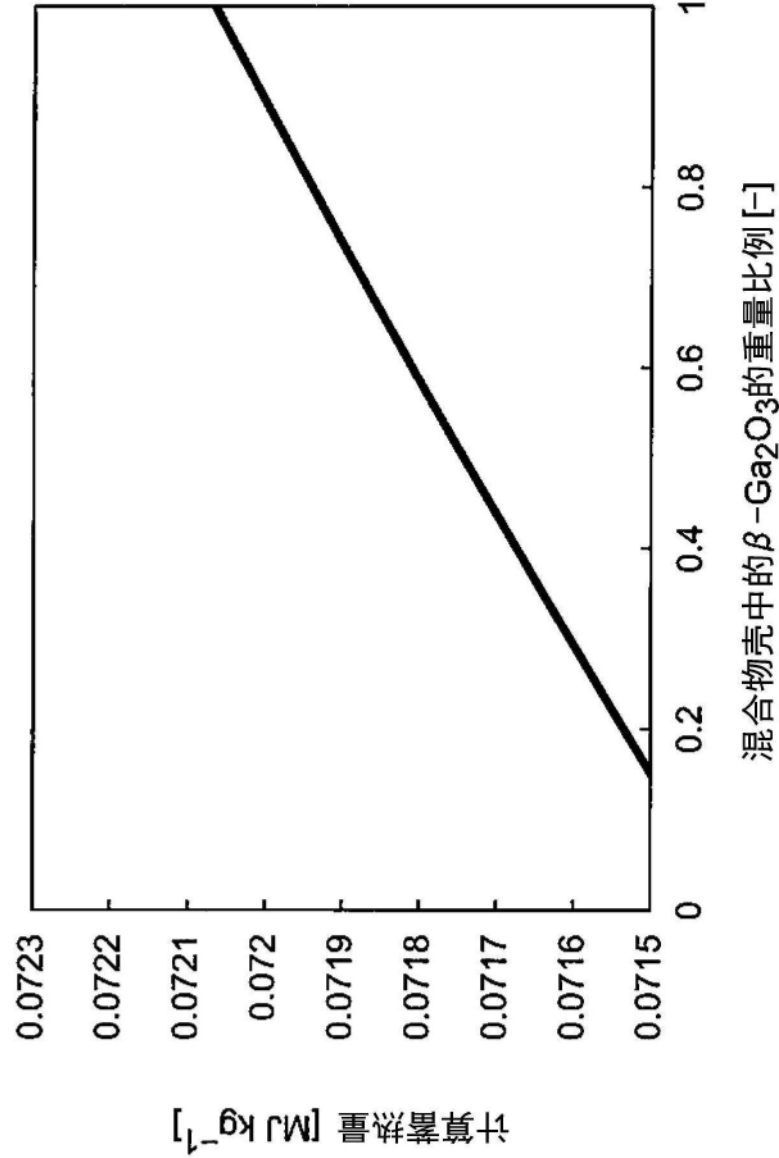


图2

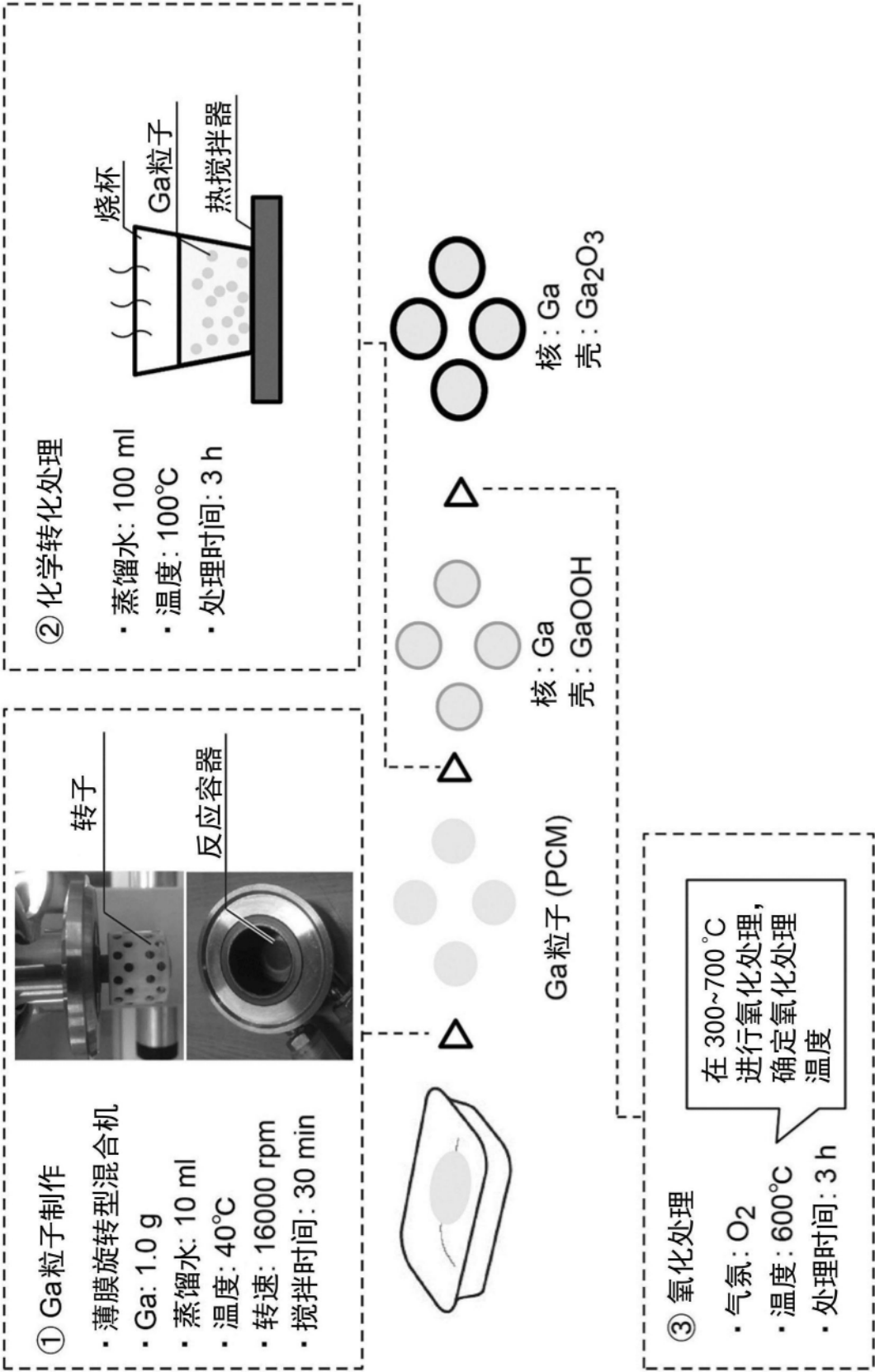


图3

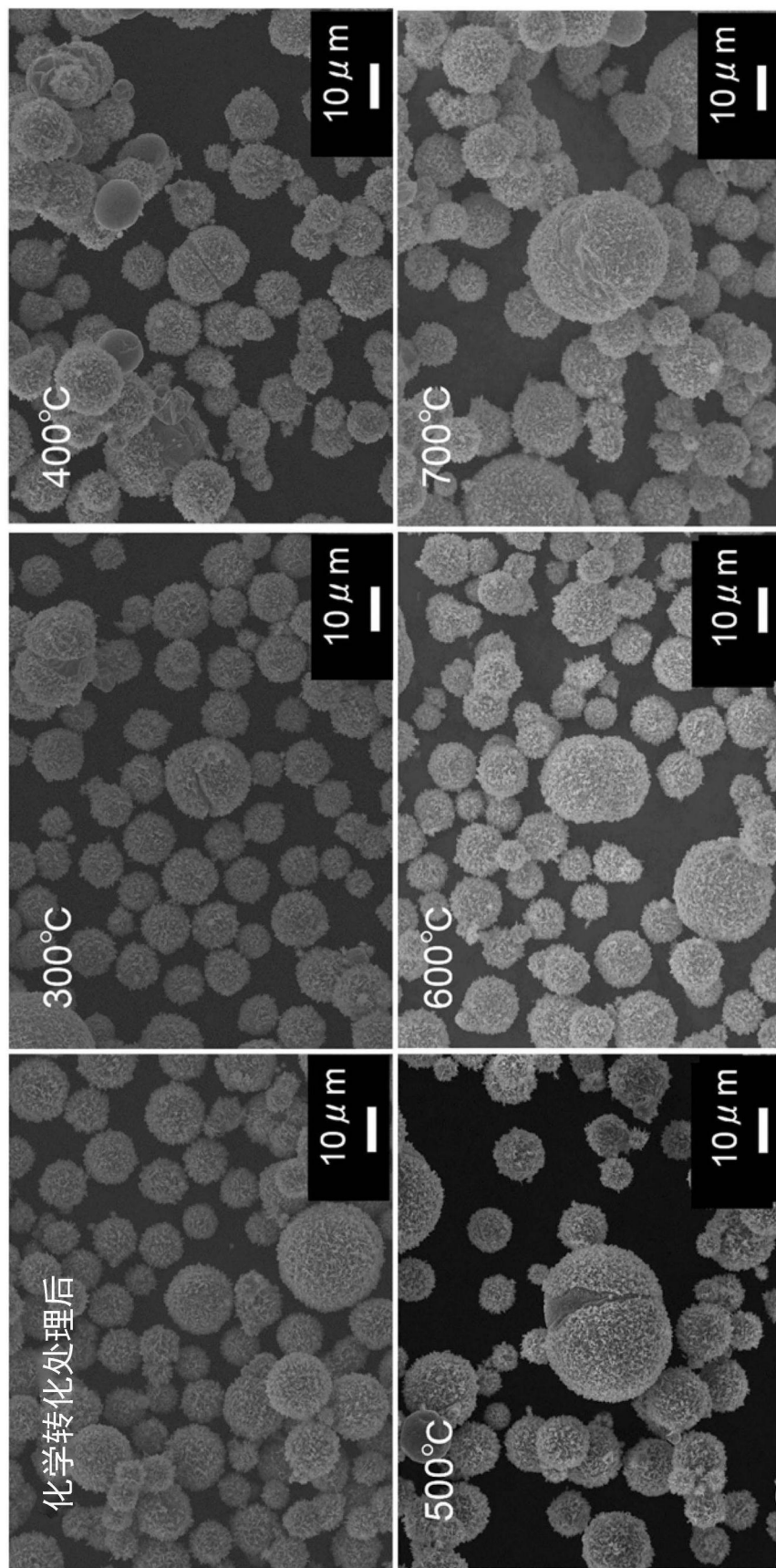


图4

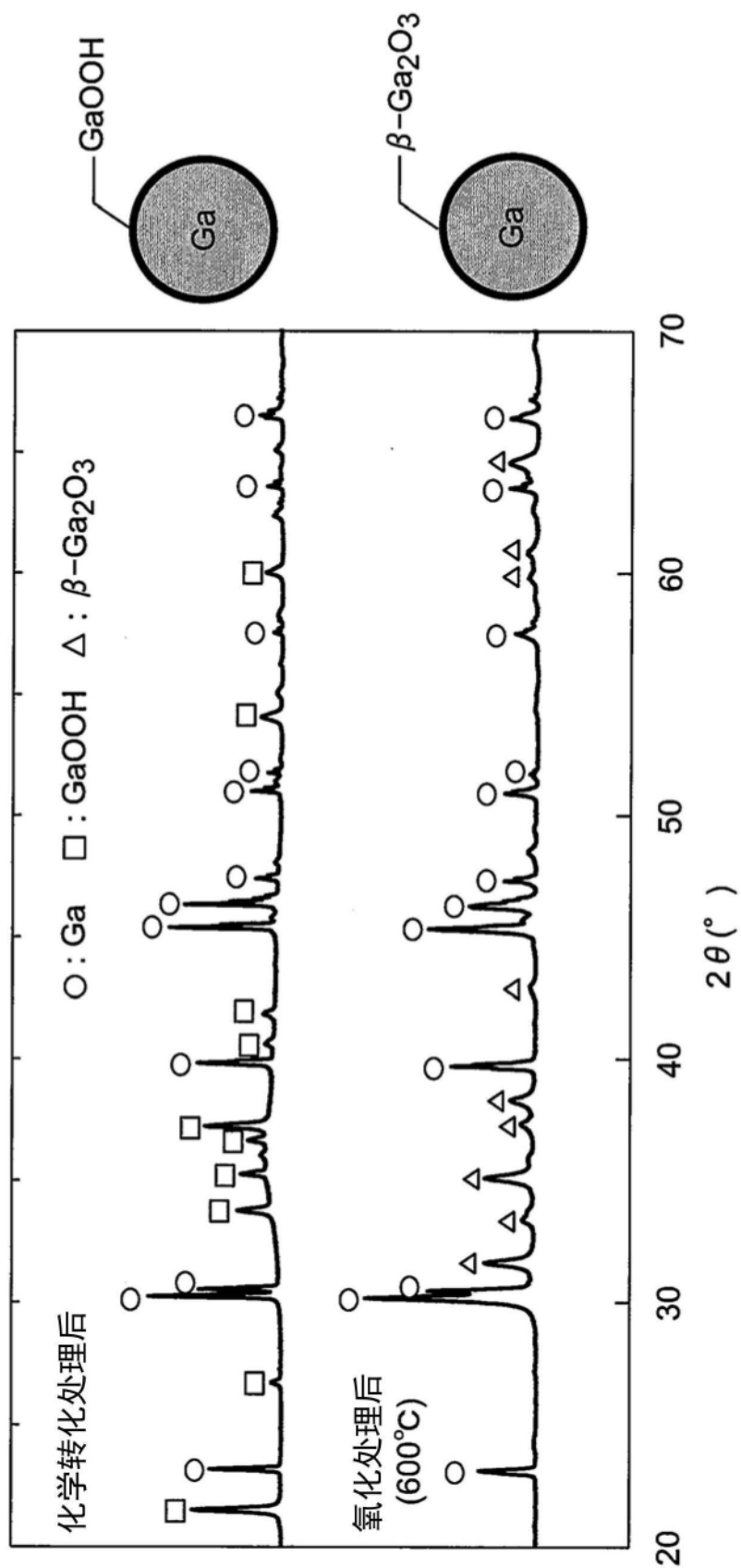


图5

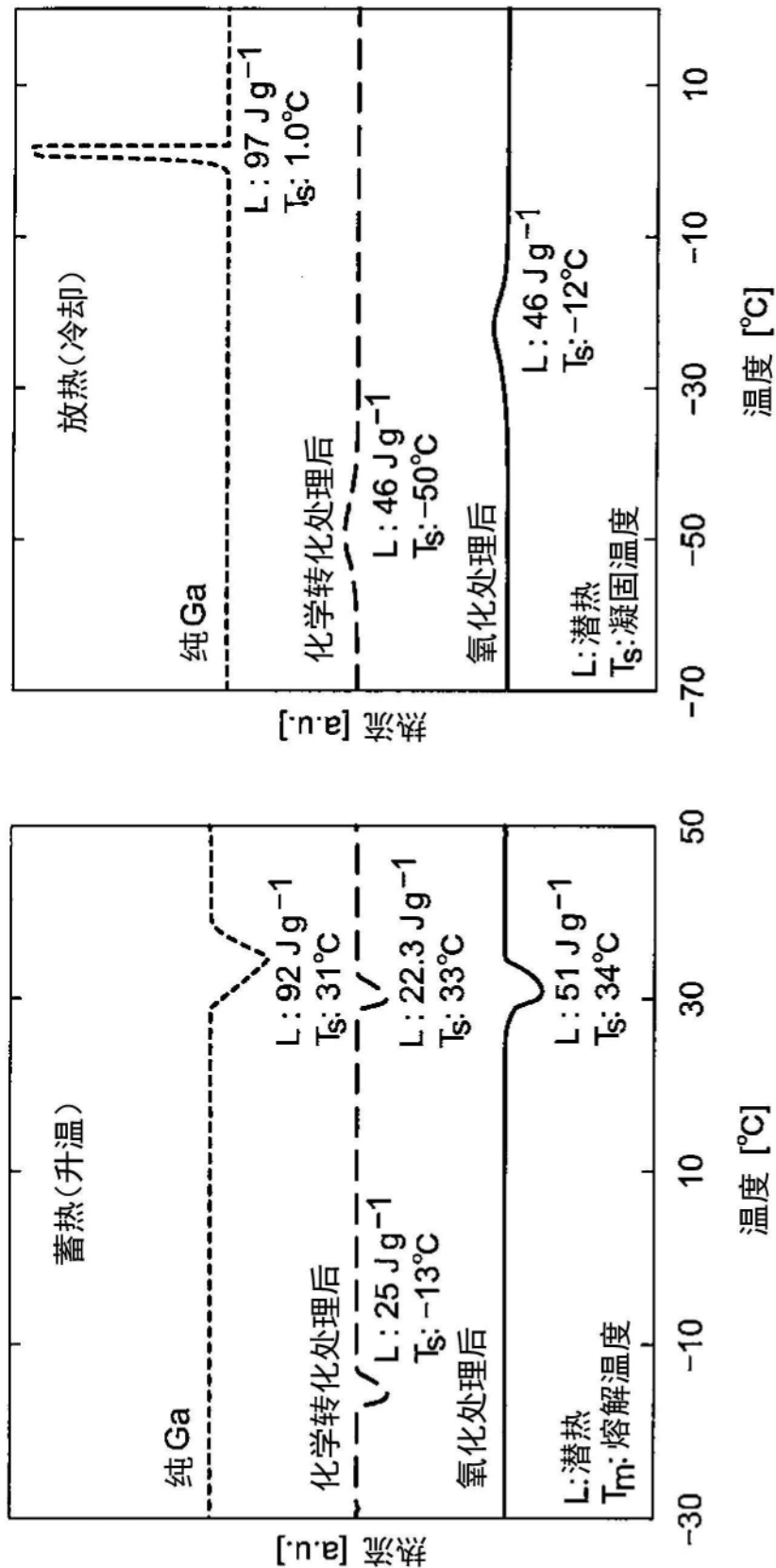


图6

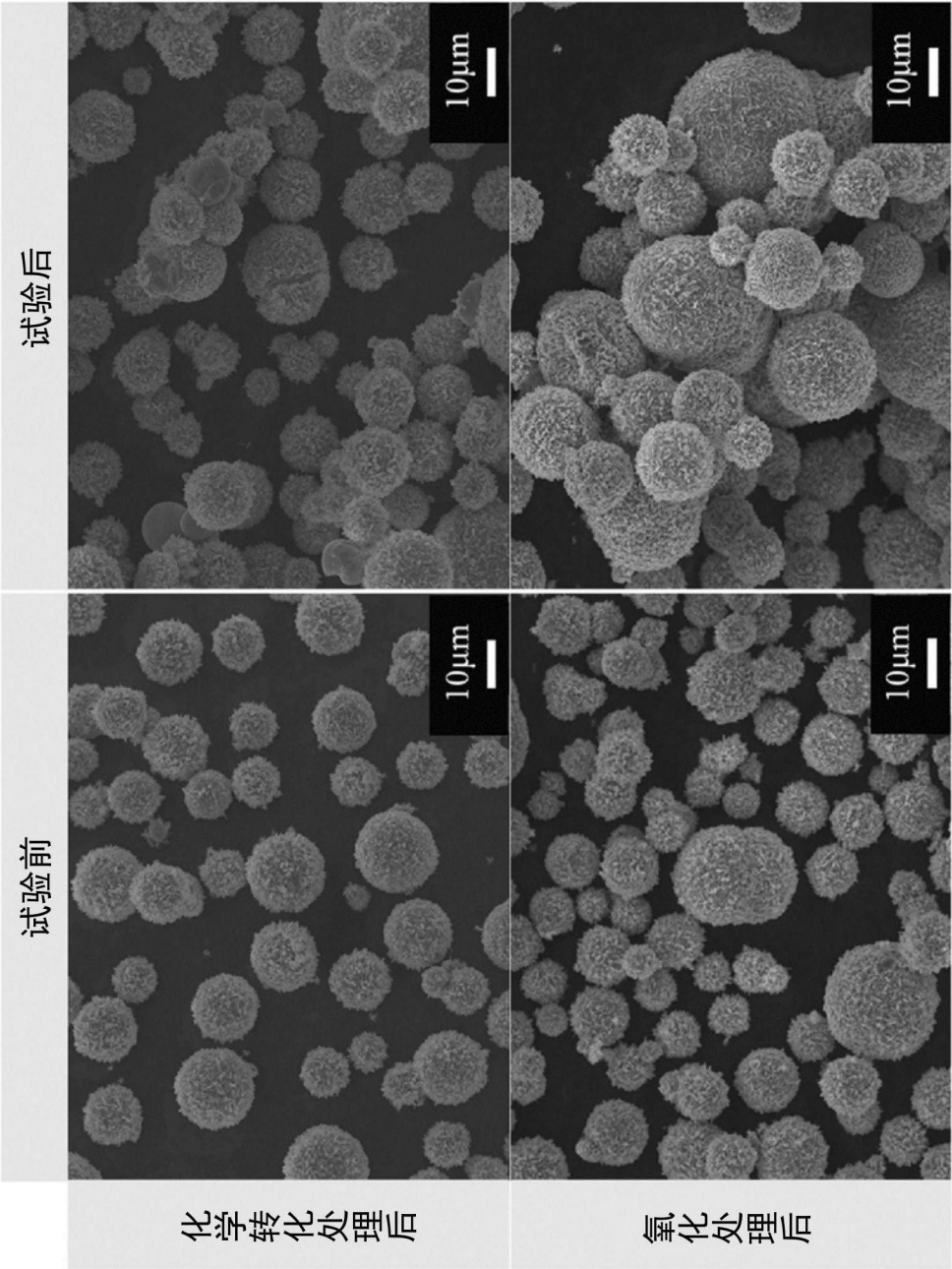


图7

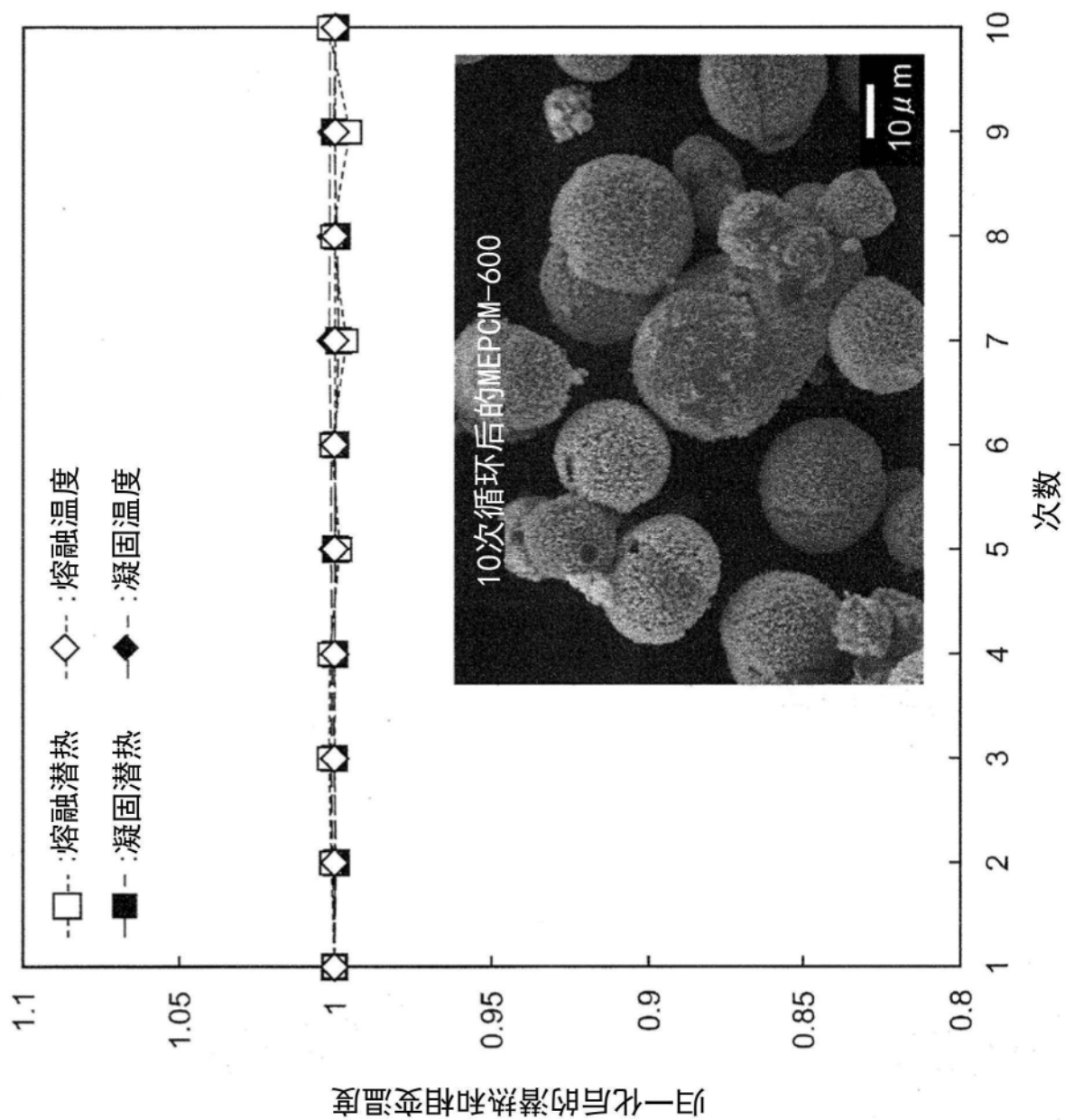


图8

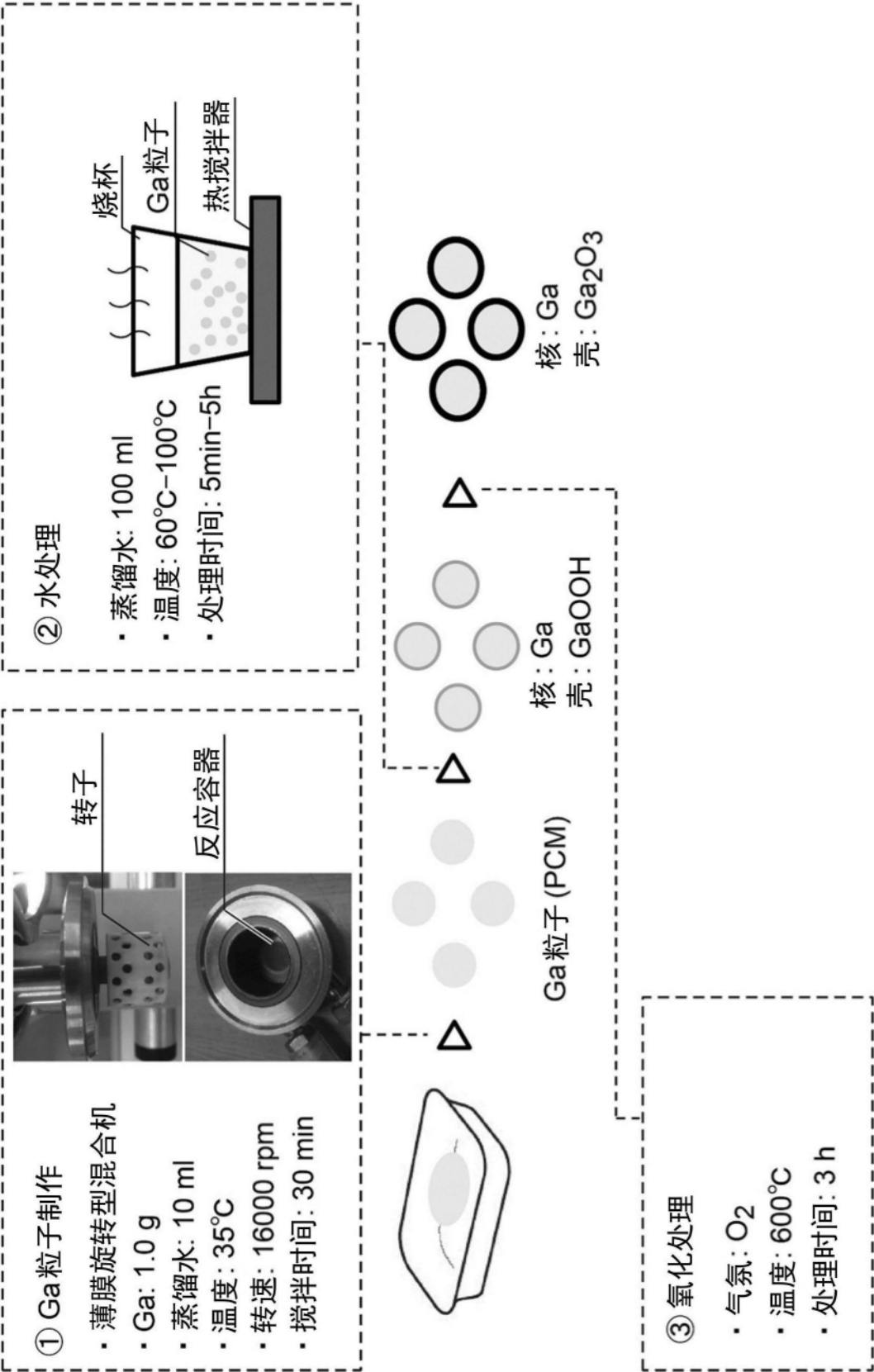


图9

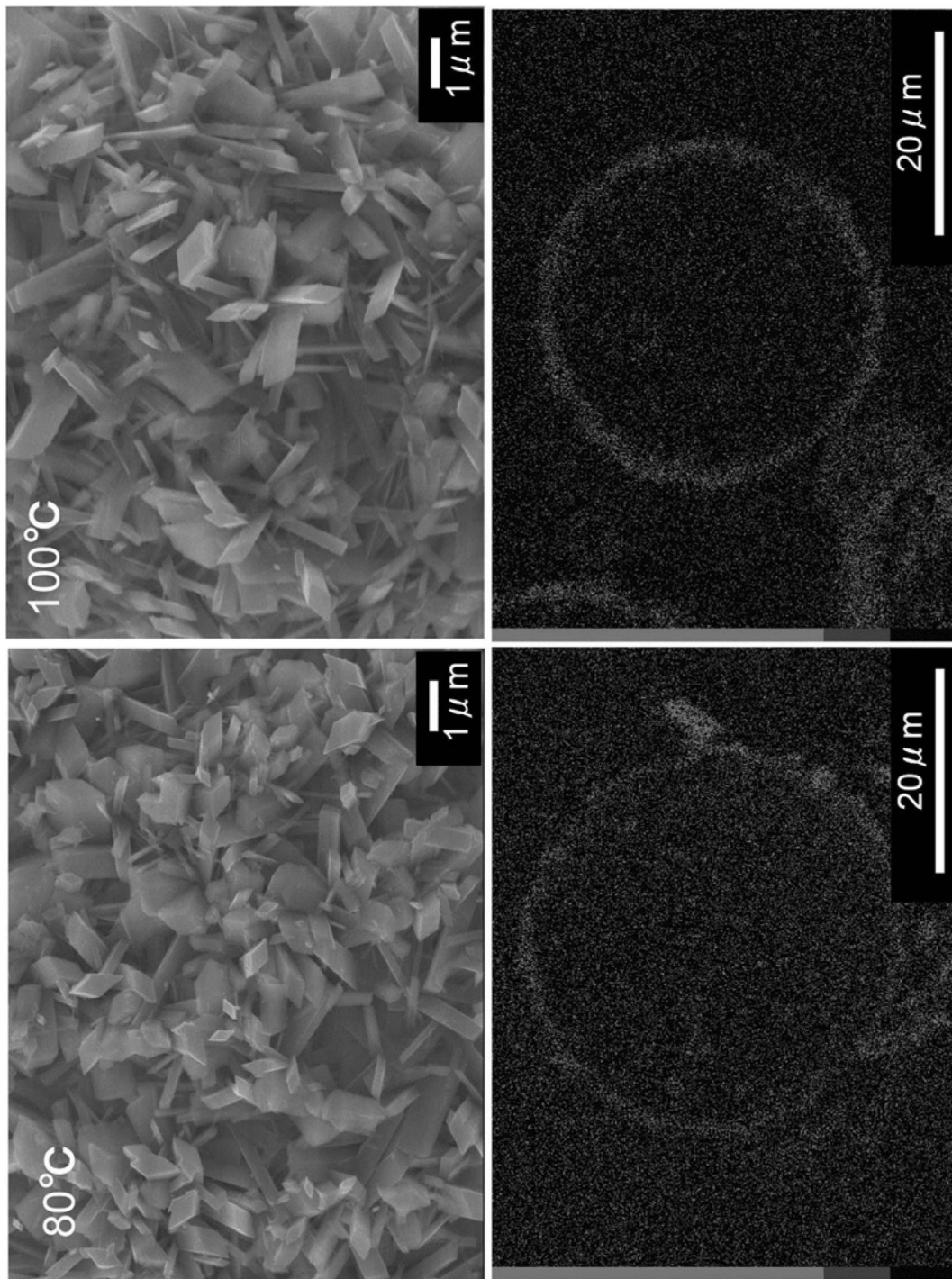


图10

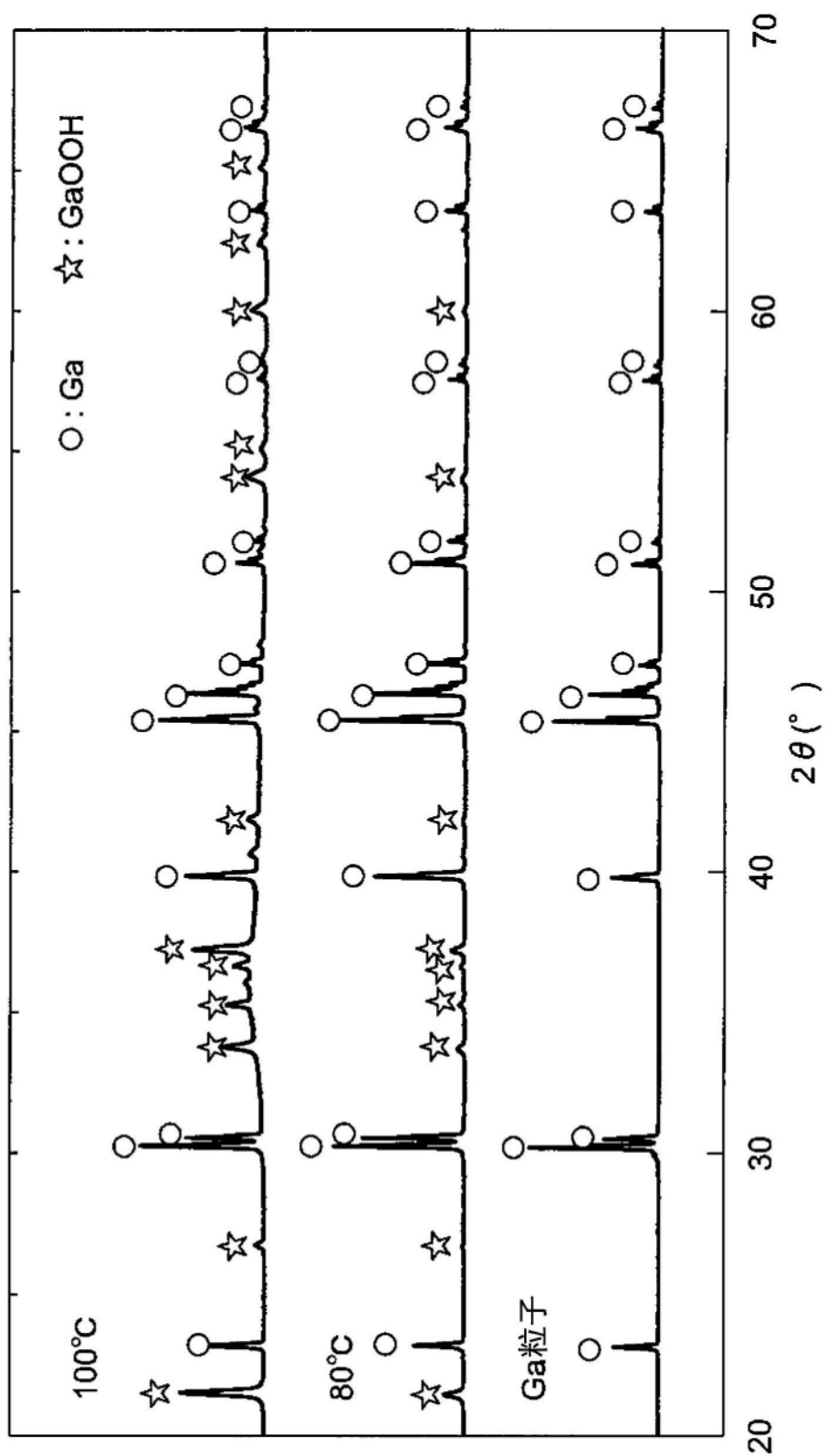


图11

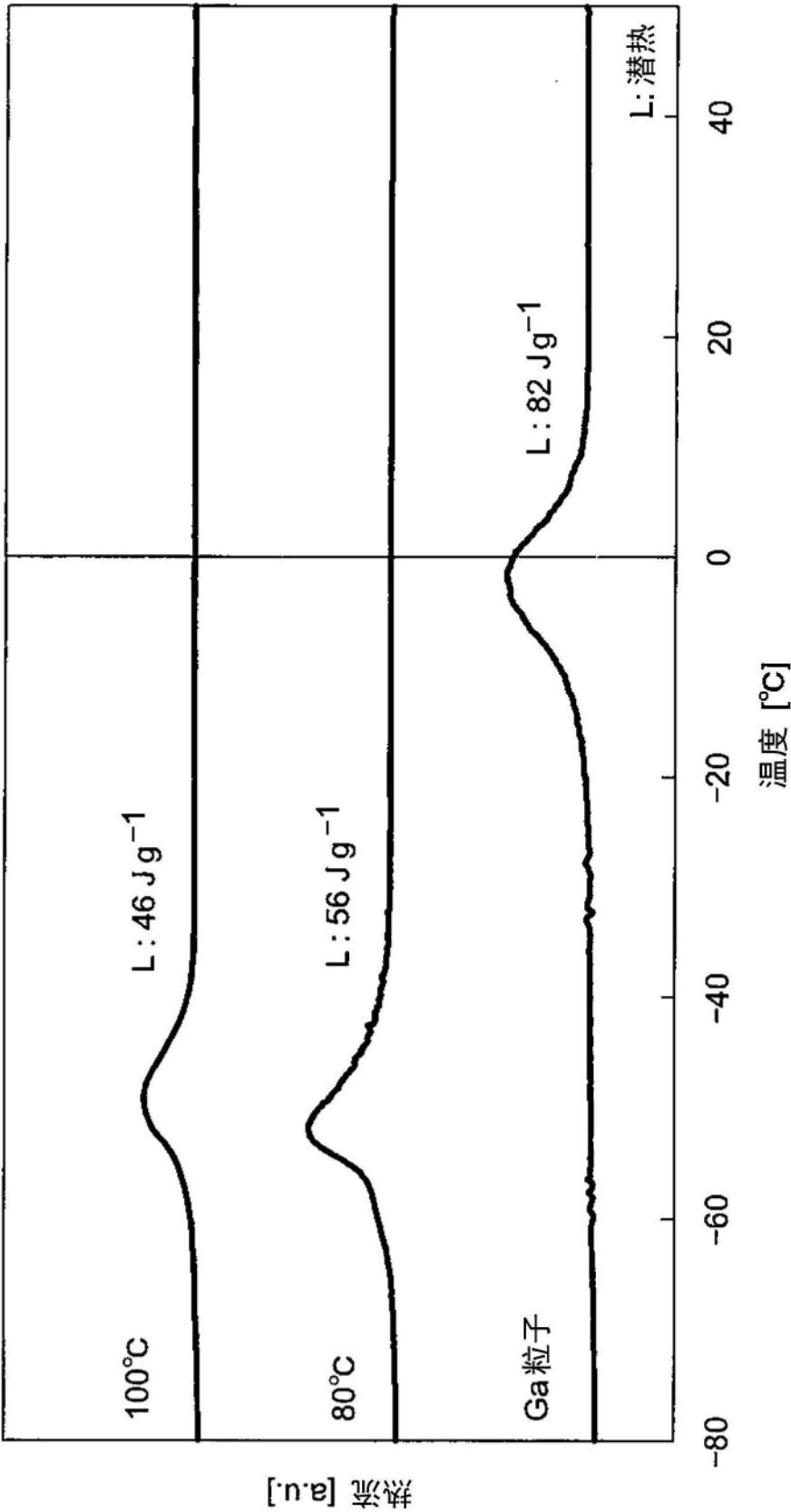


图12

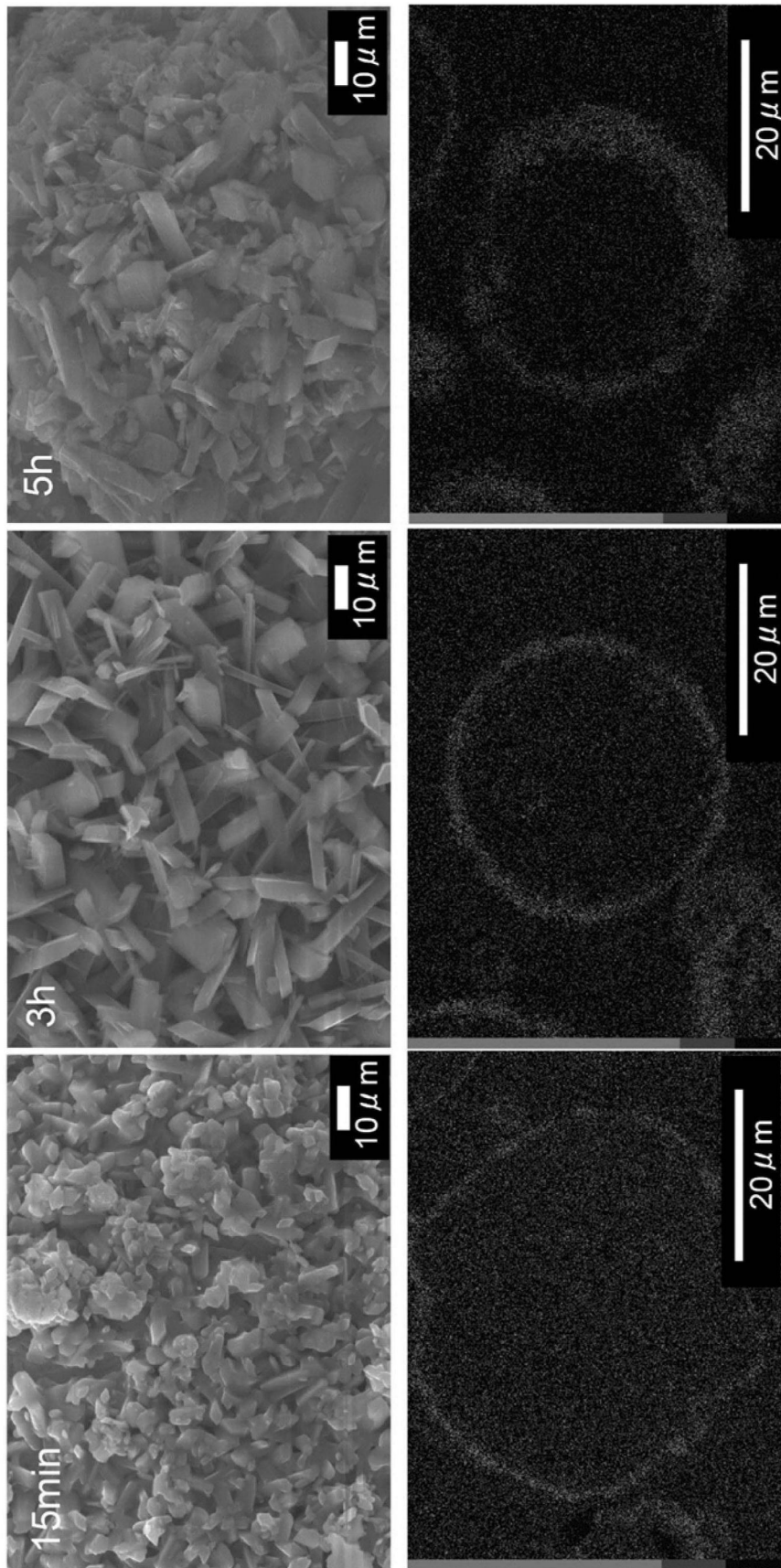


图13

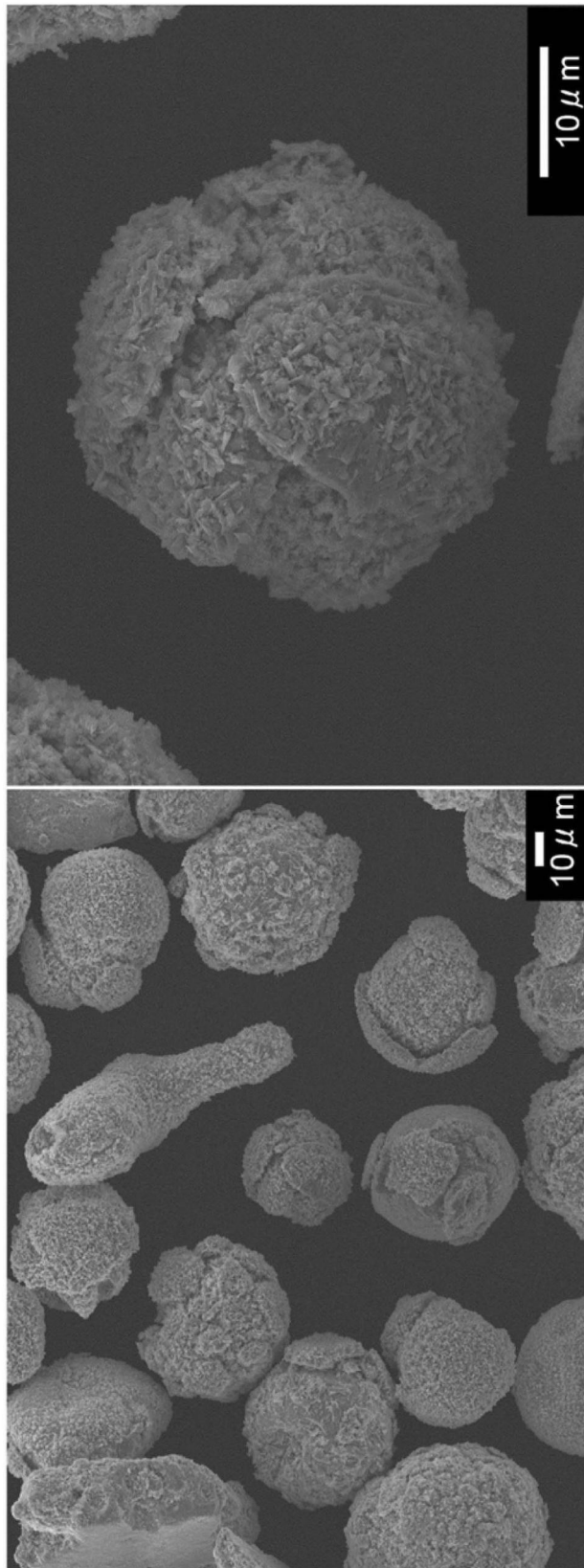


图14

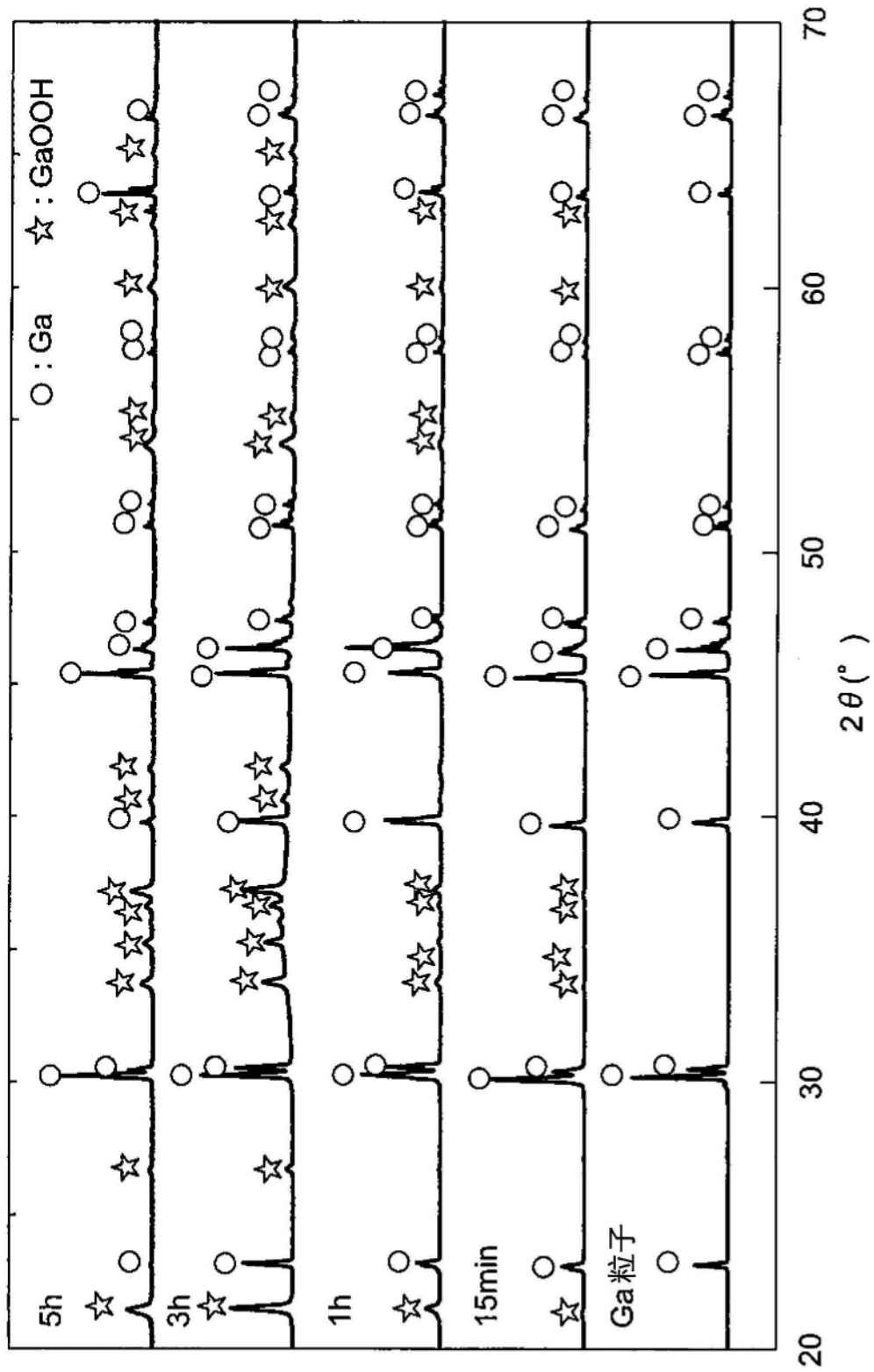


图15

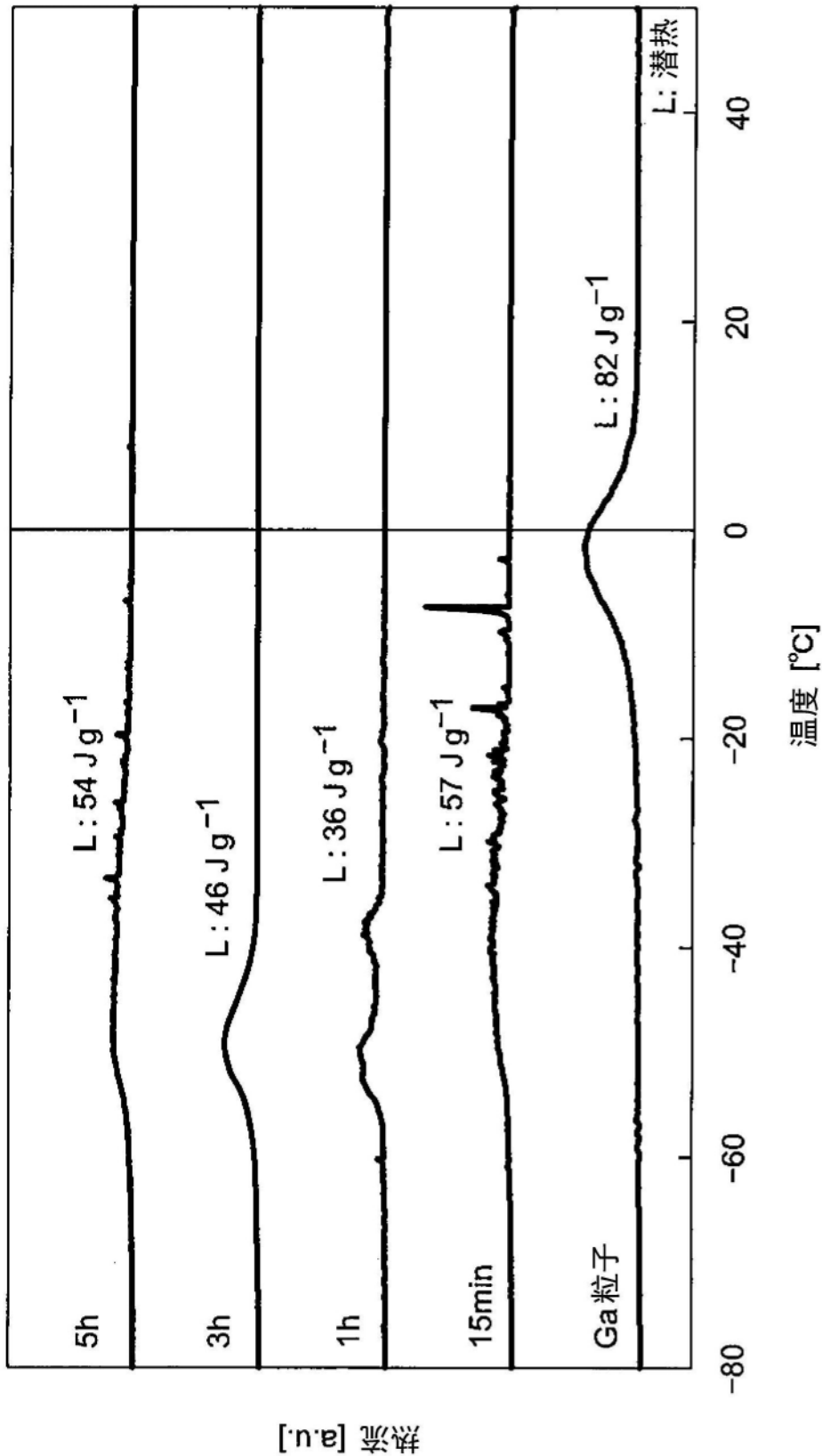


图16

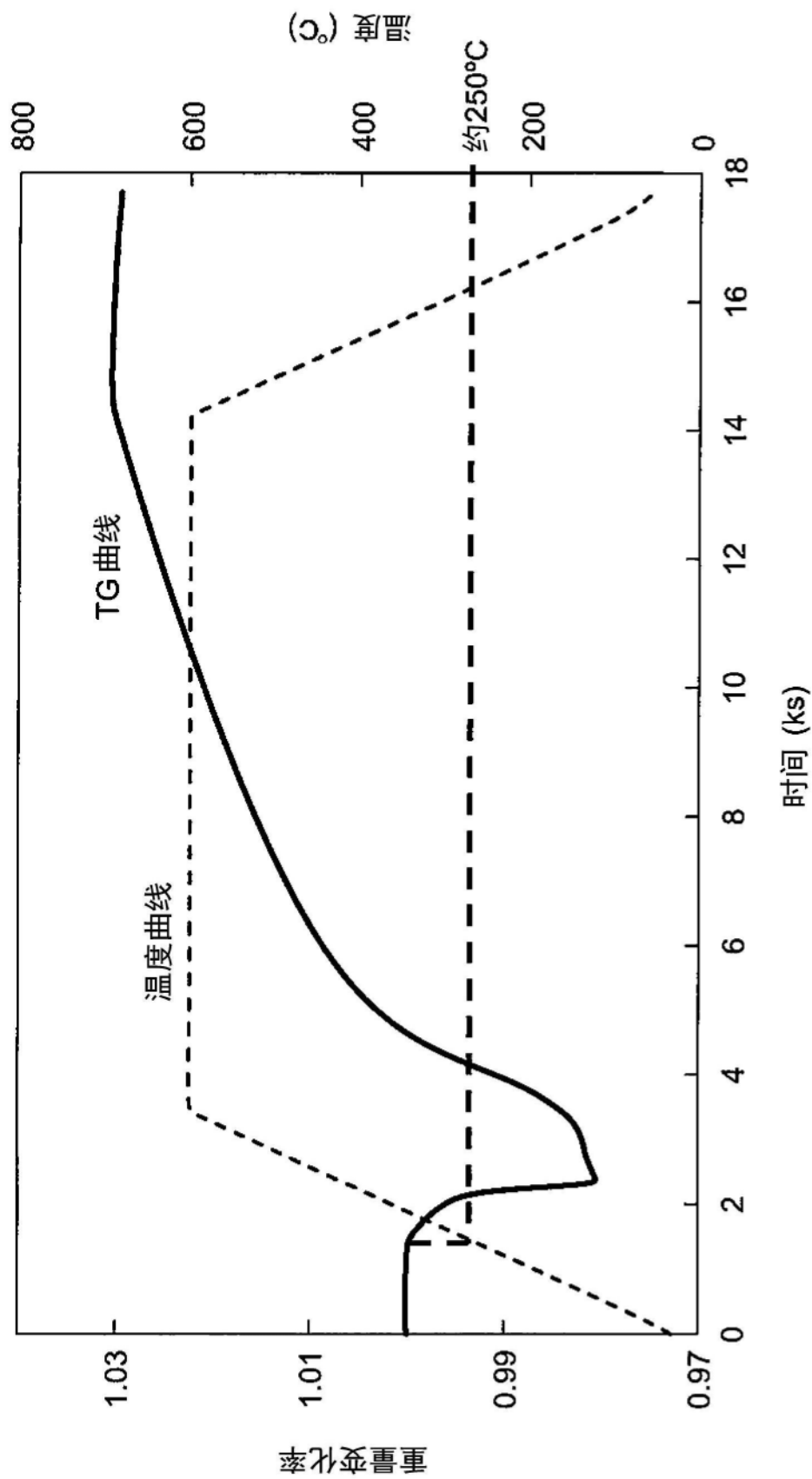


图17

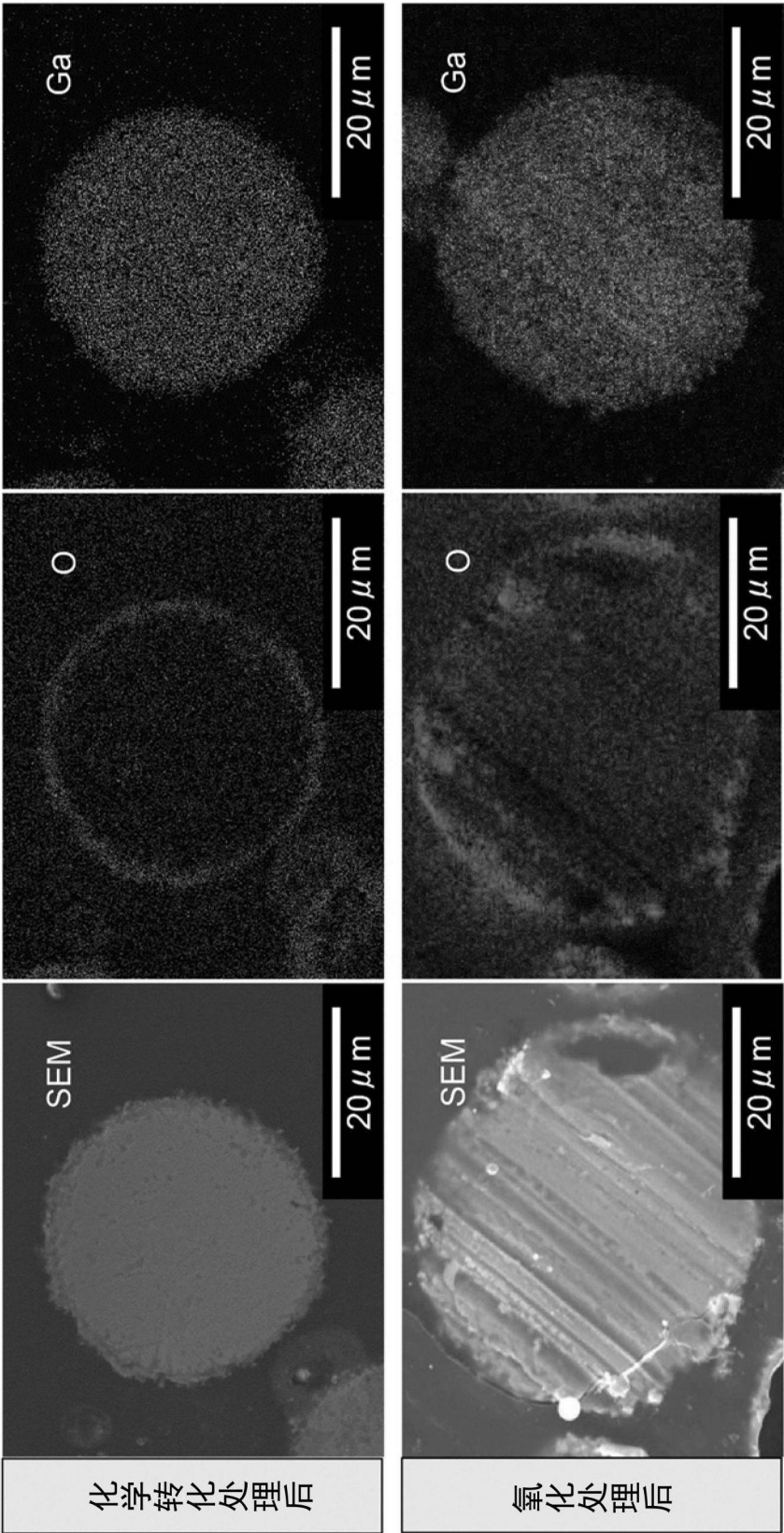


图18

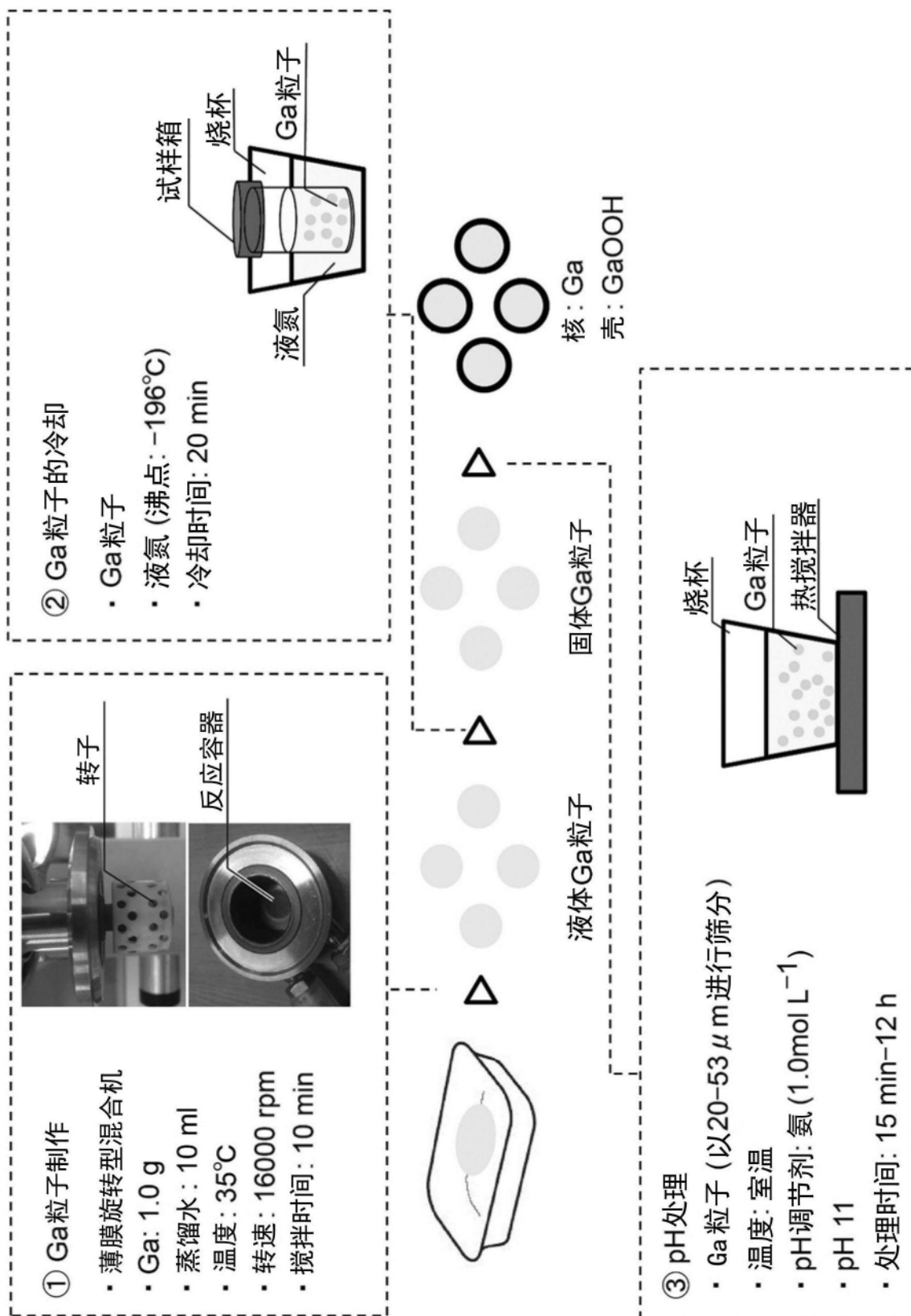


图19

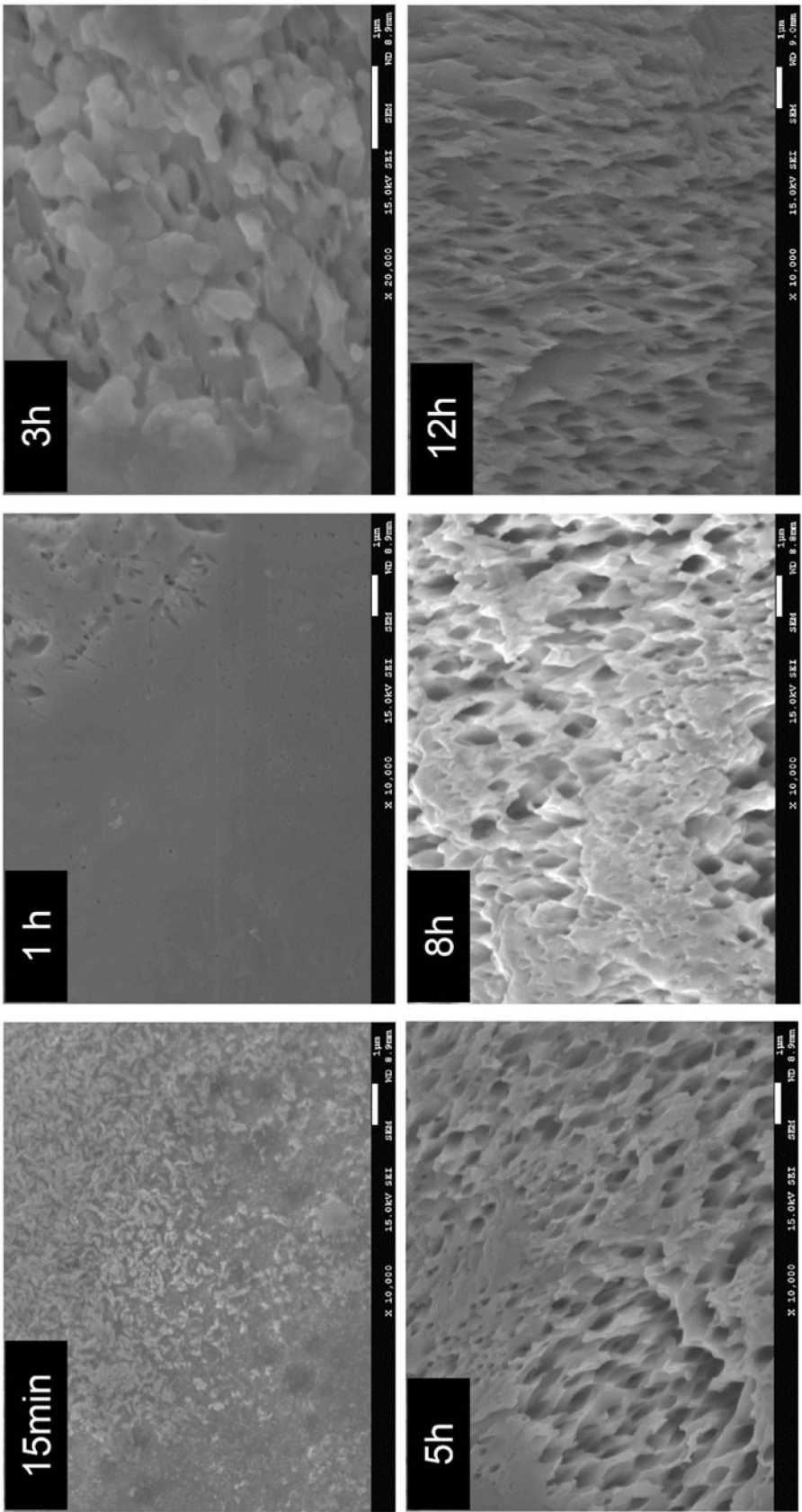


图20

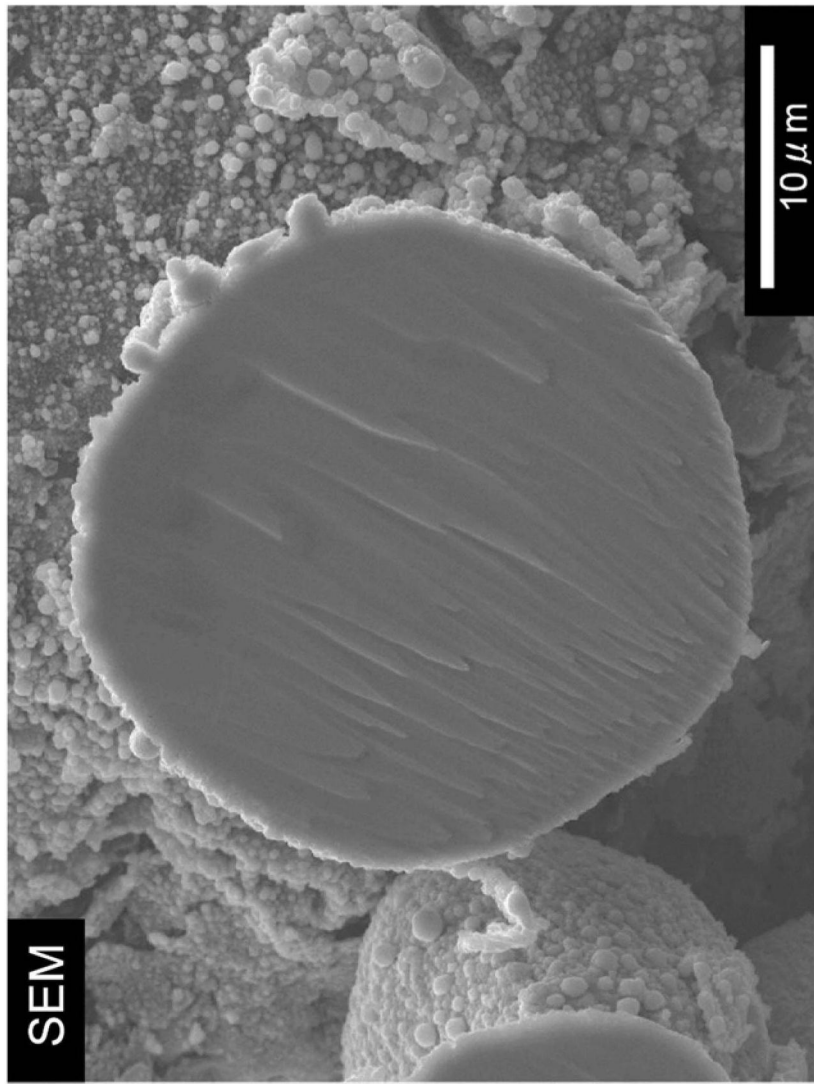


图21

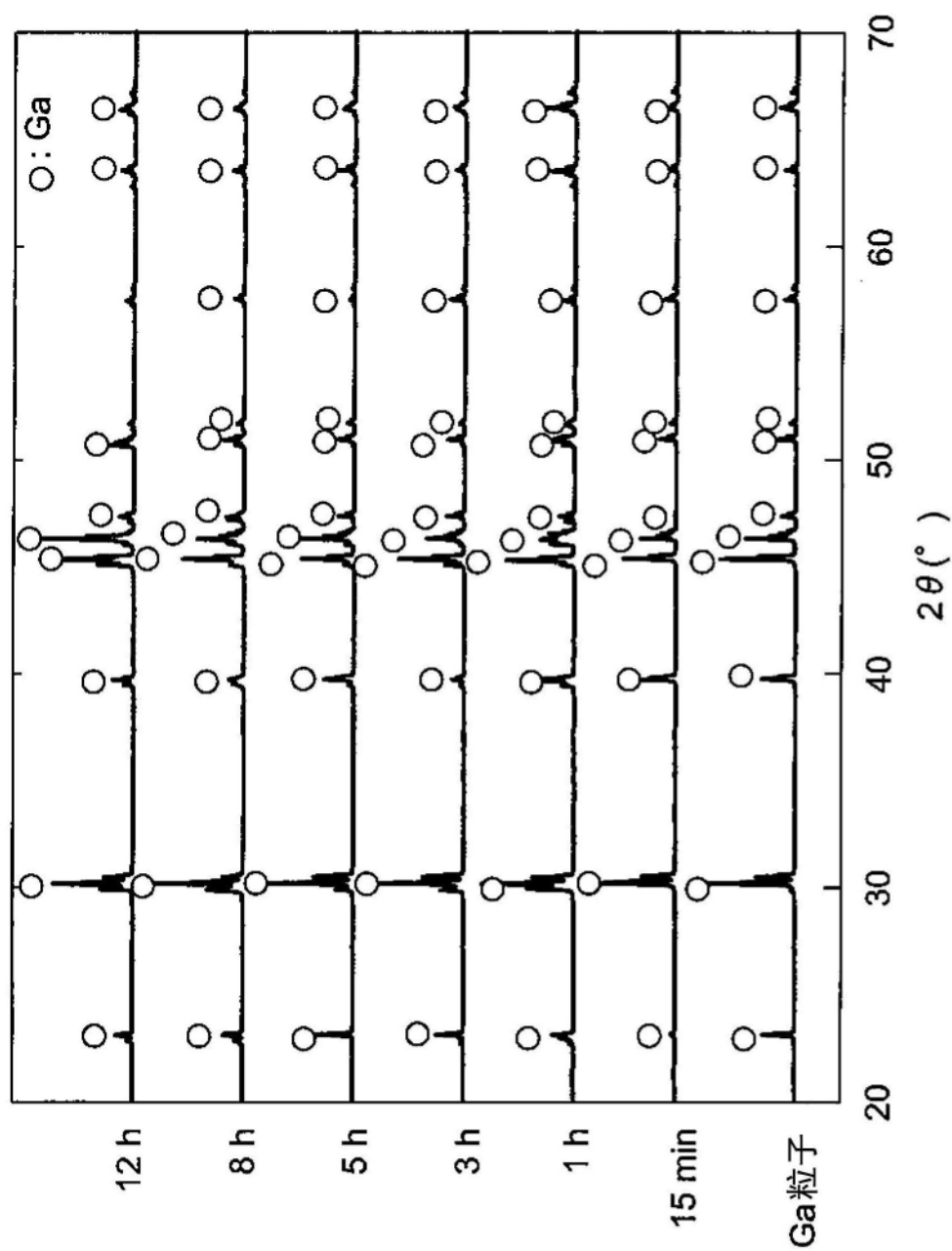


图22

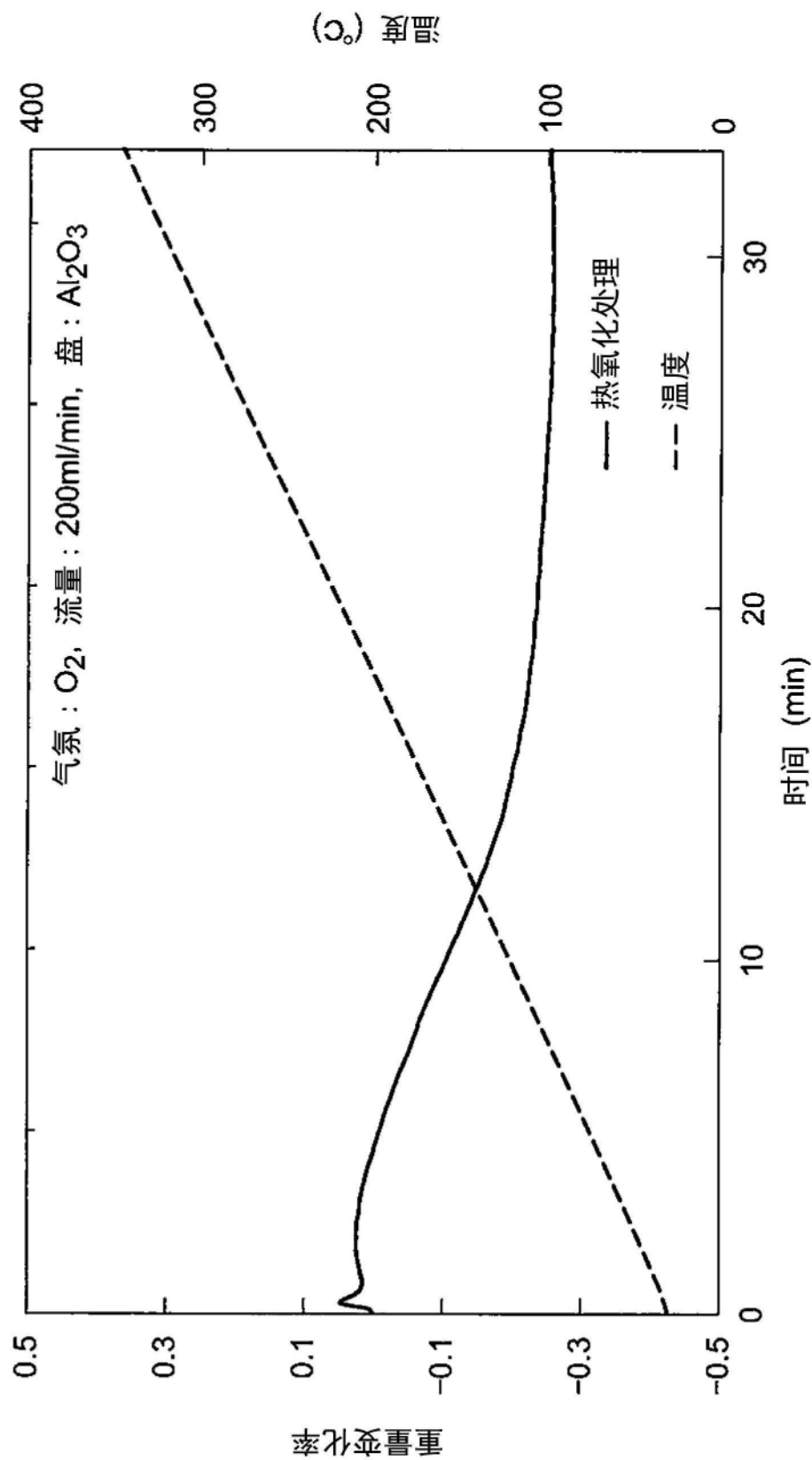


图23

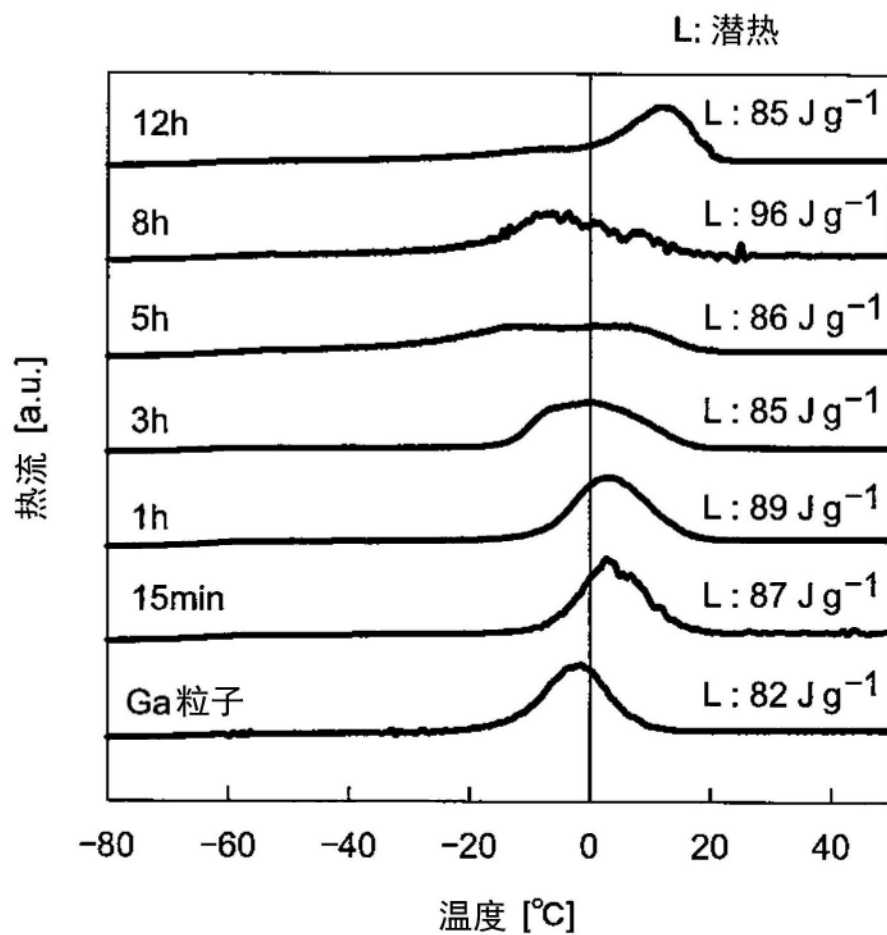


图24

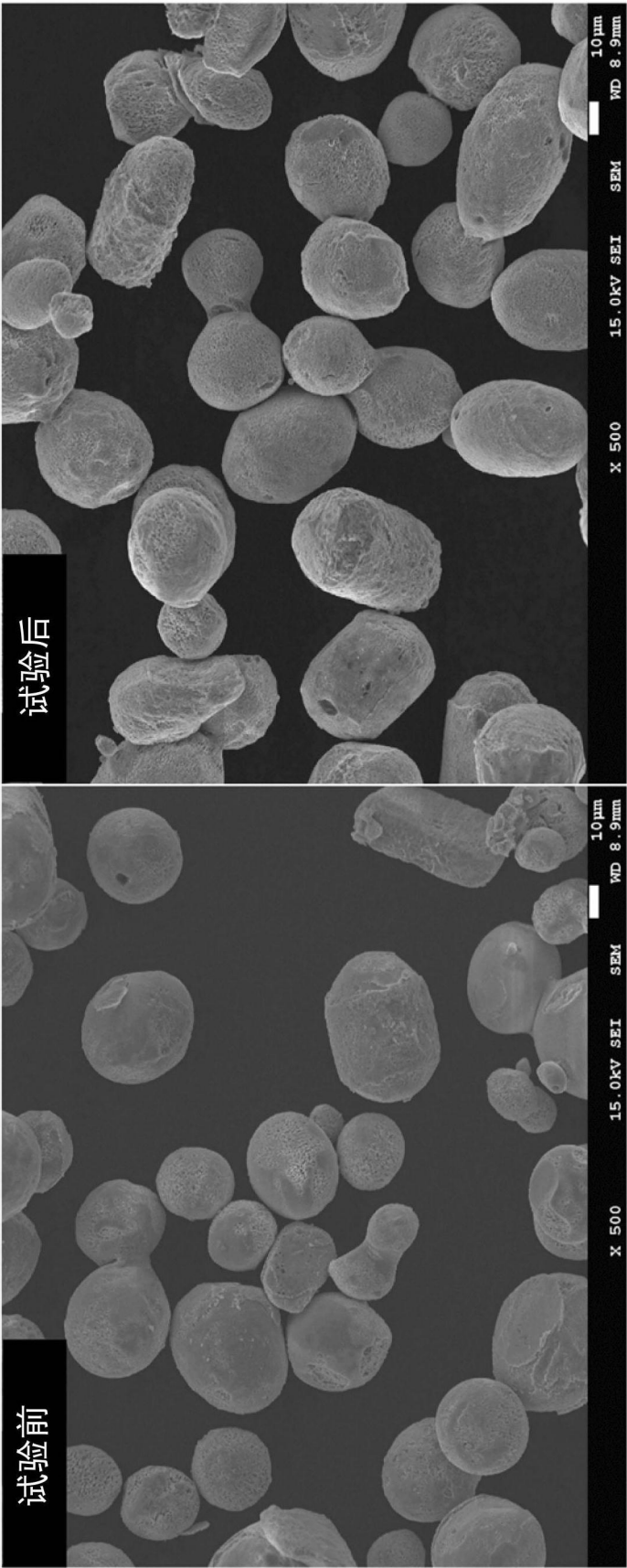


图25

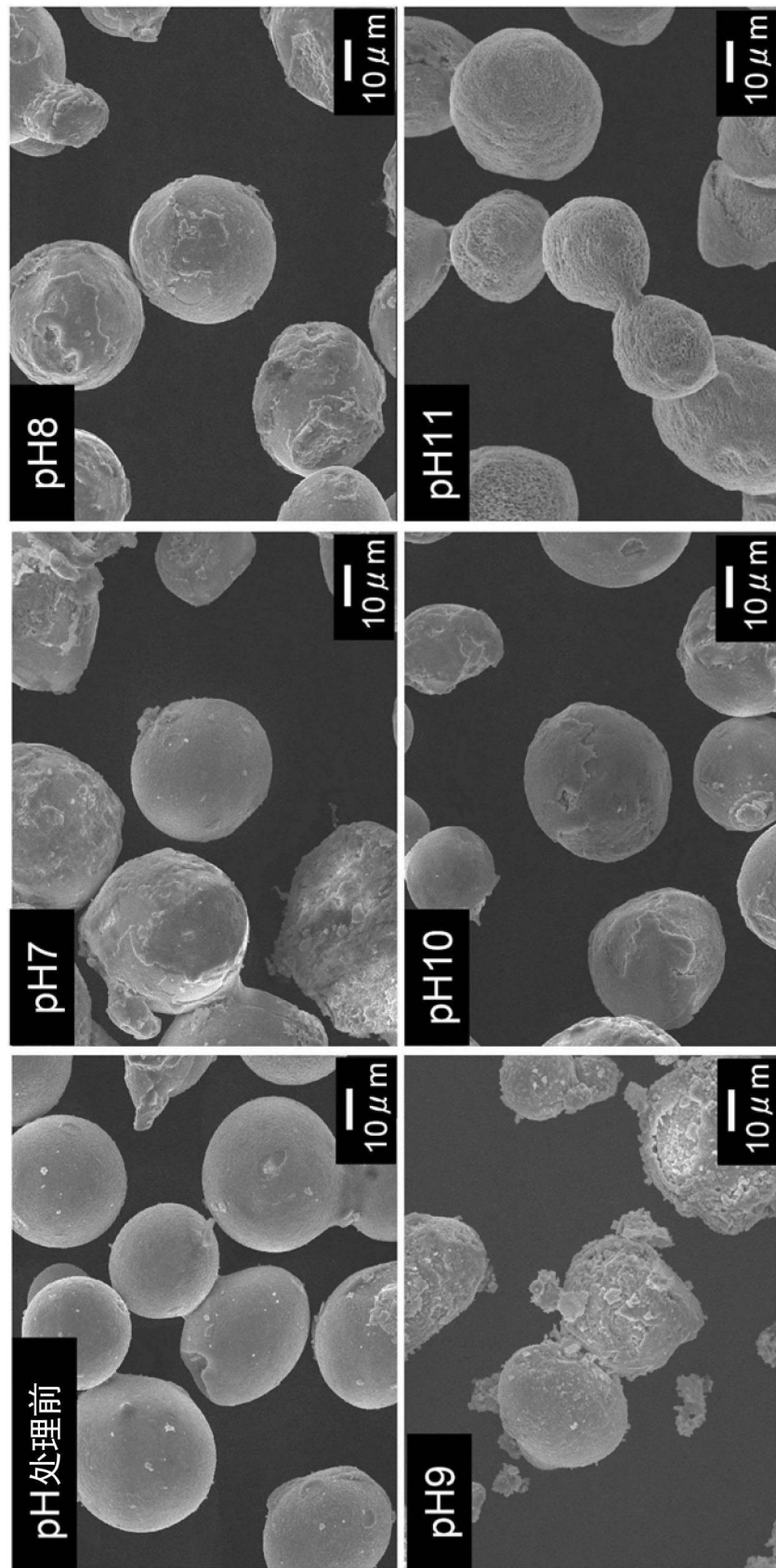


图26

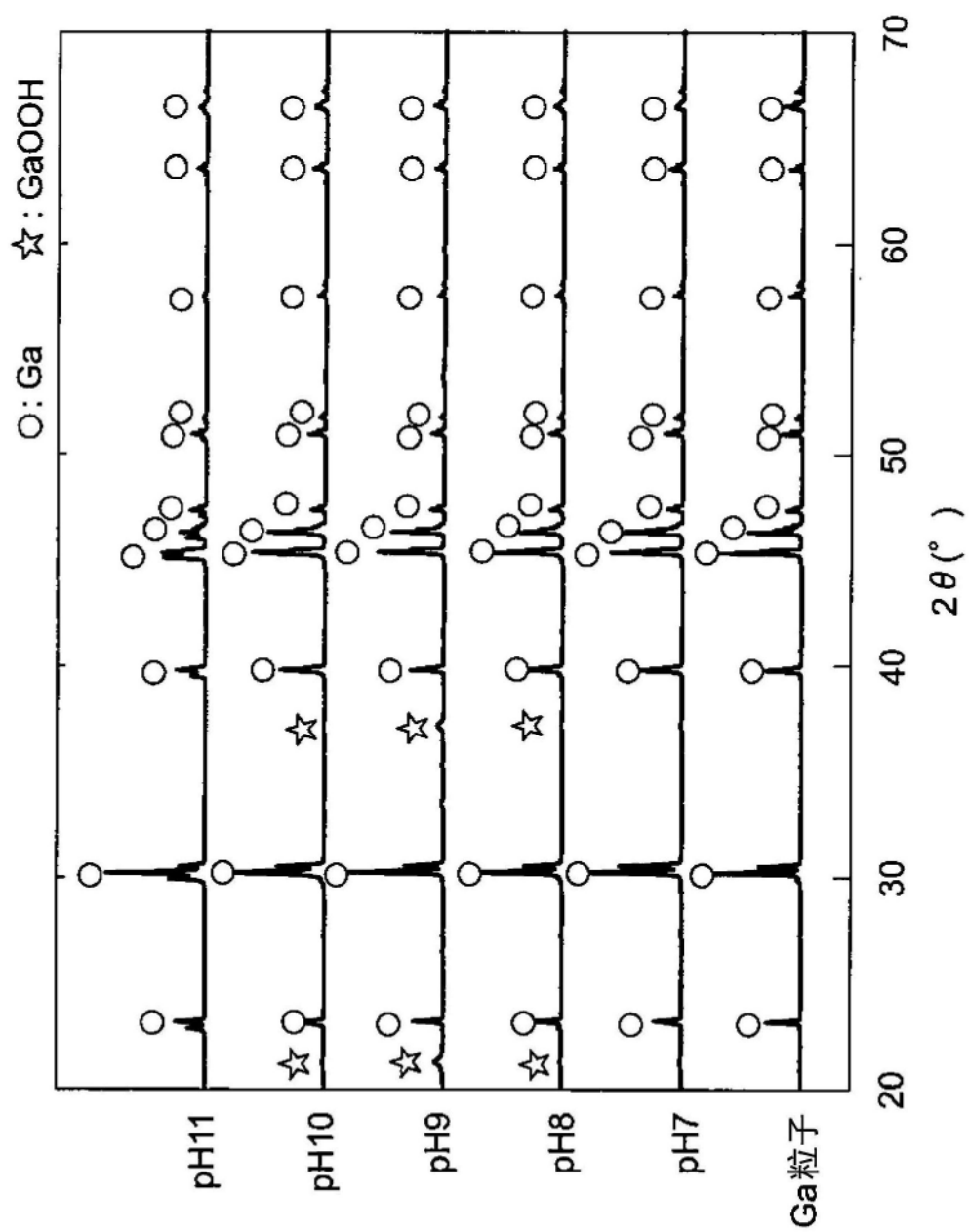


图27

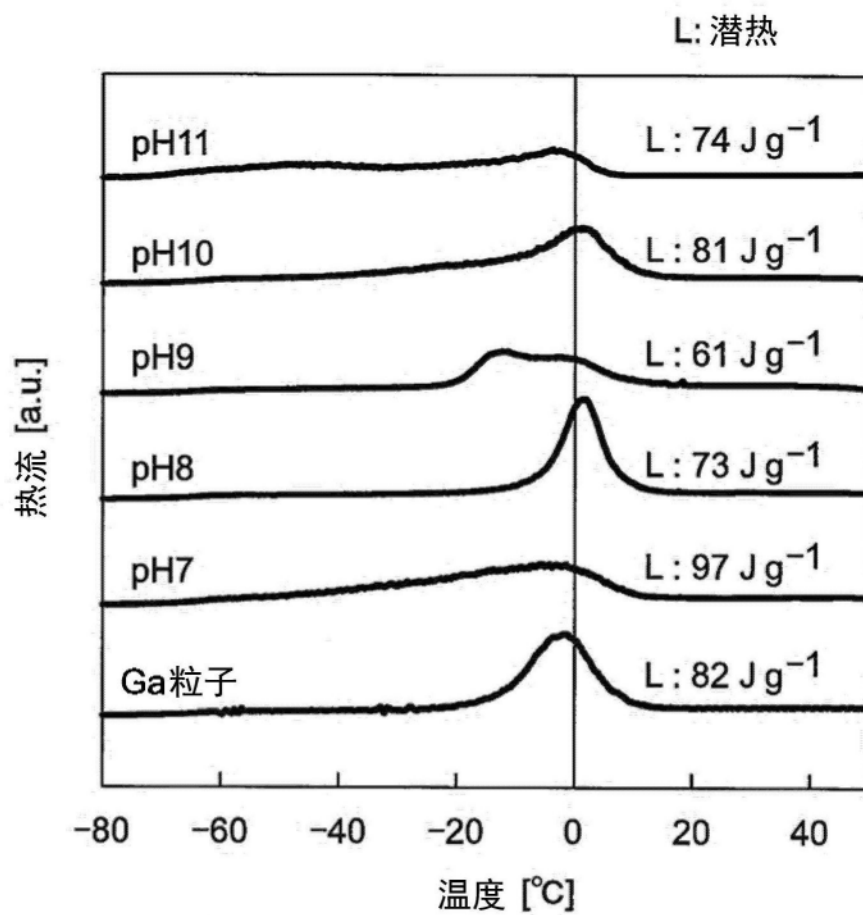


图28

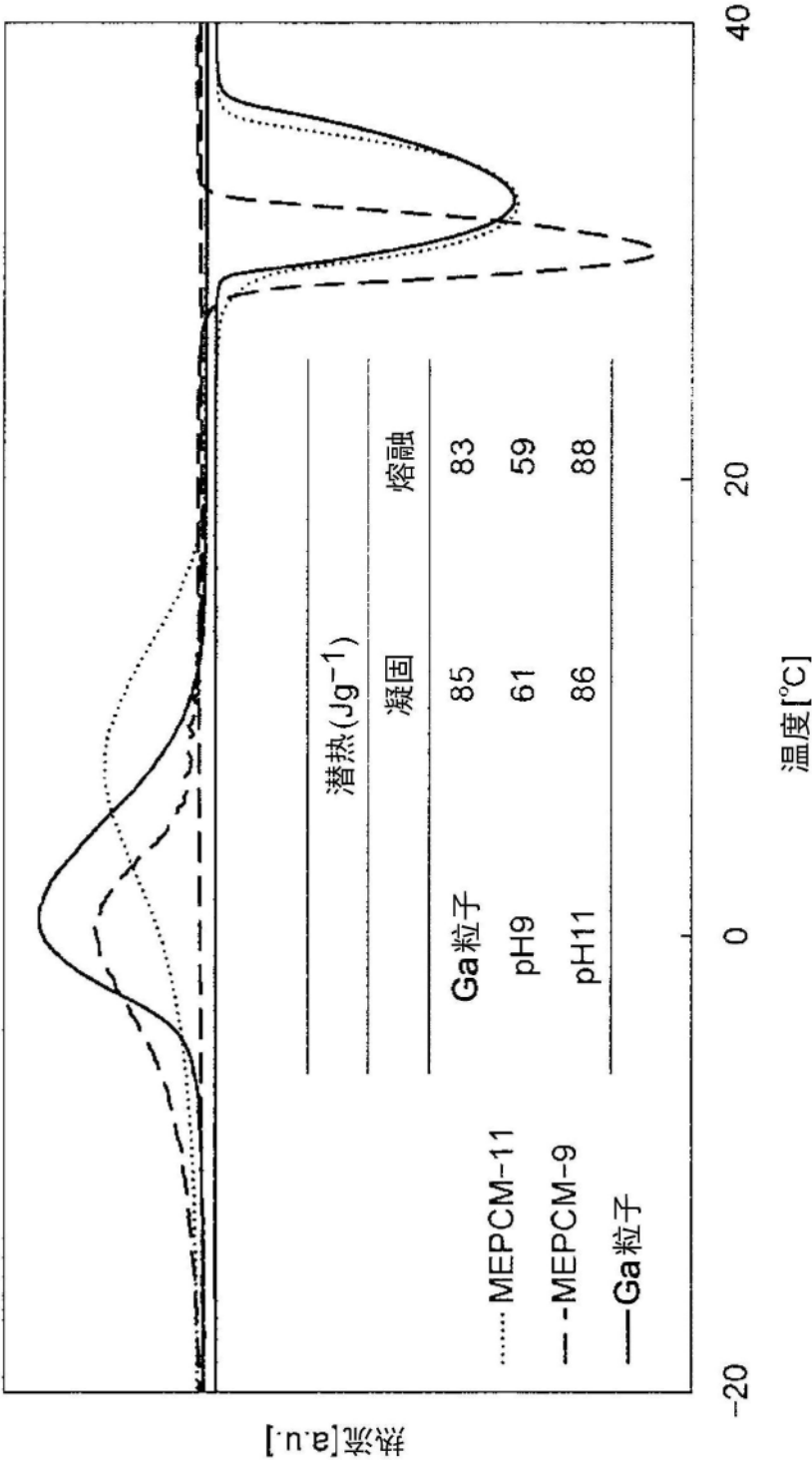


图29

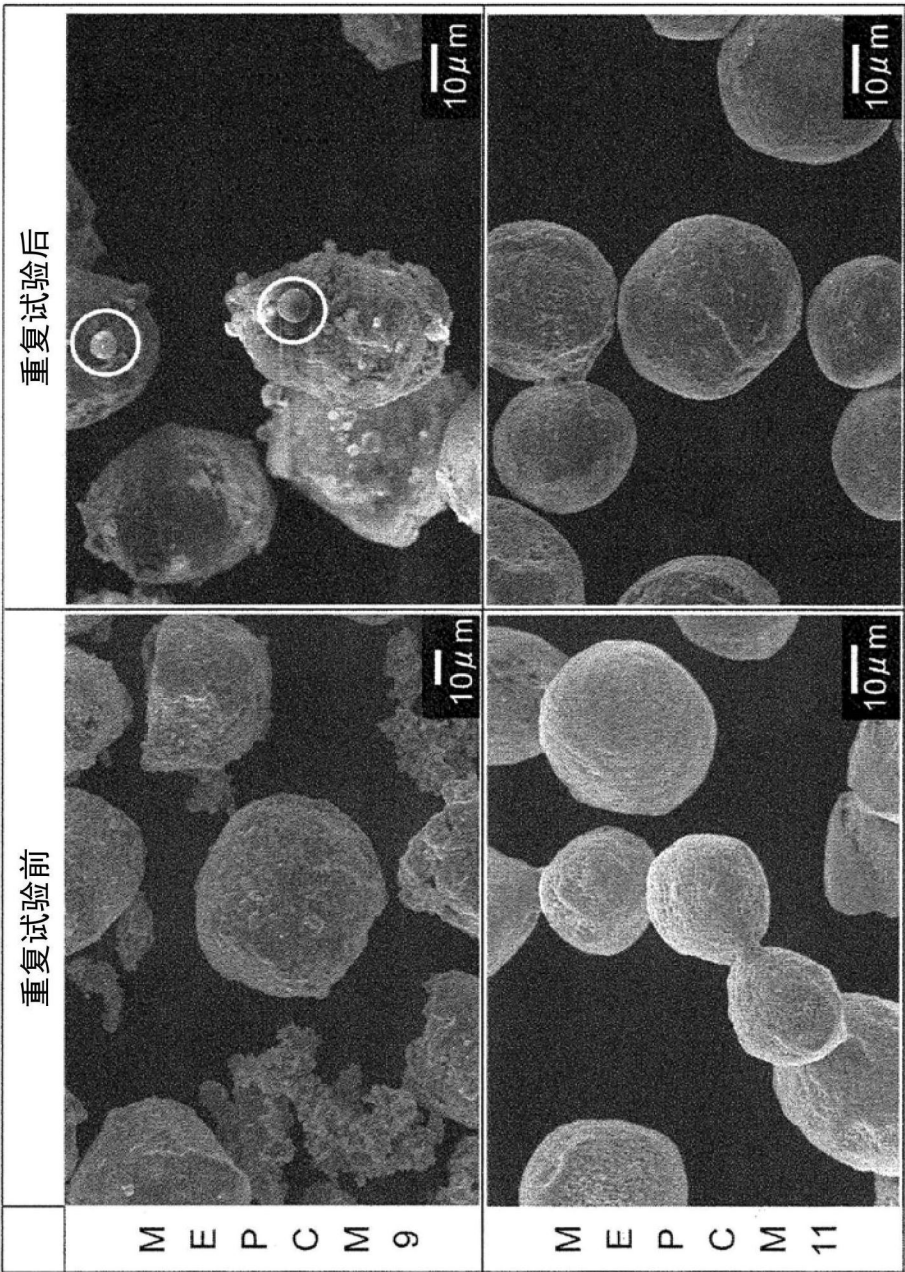


图30