

高い長期蓄熱性を示す冷結晶化低分子材料の開発

中央大学 理工学部応用化学科

本田 暁紀

1. はじめに

本研究では、冷結晶化による蓄熱性を示す金属錯体分子の長期蓄熱性について調査した。はじめに、研究対象となる冷結晶化について説明する。一般に、固体状態の物質を加熱すると液体状態への相転移(融解)が起こり、逆に液体状態の物質を冷却すると固体状態への相転移(凝固)が起こる。一方で、何らかの原因によって冷却時の凝固が阻害されると過冷却が起こって過冷却液体が生じる。更に冷却が進行すると分子の運動が凍結し、現実的な観測時間においては分子運動が停止したガラス状態が生じる。そのような過冷却物質を再加熱した際に、加熱過程で結晶化が起こることがあり、そのような現象を冷結晶化と呼ぶ(図 1)。冷結晶化は、固体と液体間のエネルギー差(潜熱)の蓄熱現象として捉えることができる。そのため、冷結晶化分子の発見およびその熱挙動の解析は、省エネルギー社会の実現にむけて重要である。

本研究の対象分子として、図 1 に示したような金属錯体分子(低分子)を用いた。一般に、冷結晶化は高分子の分野で観測される現象である^{1,2)}。高分子は分子鎖が非常に長いいため、冷却時に均一な結晶構造を取りづらくガラス化を起こしやすい。そして、結晶性高分子は加熱過程で分子鎖の再配列を起こして冷結晶化を発現する。高分子と比較して低分子における冷結晶化は報告例が少ないものの、分子の柔軟性や運動性により冷却時の結晶化が遅延されることによって、低分子でも冷結晶化が発現することが分かっている^{3,4)}。低分子の冷結晶化は室温付近の低温域で発現することが多く、社会排熱の大半を占める低温排熱の蓄熱材料への応用が期待されている。また、置換基や側鎖の鎖長などが異なる分子を合成時に作り分けることができ、冷結晶化の発現温度や蓄熱量を調節可能である。金属錯体分子においては、 π スタックで会合する性質を有する錯体骨格に、そのスタックを阻害するような置換基を導入することによって冷結晶化が発現する^{5,6)}。本研究では、その冷結晶化の長期蓄熱性について調査した。

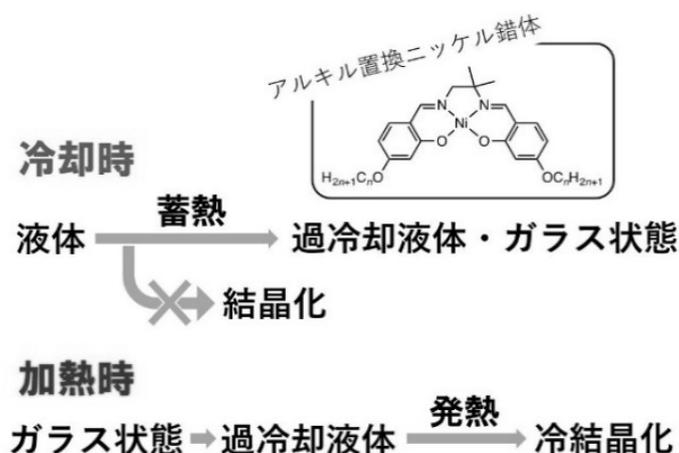


図 1. 冷結晶化の概要と研究対象分子

2. 冷結晶化における長期蓄熱性について

冷結晶化は過冷却を利用した蓄熱現象であり、過冷却状態を保持できれば長期蓄熱が実現できる。冷却時の結晶化を用いる潜熱蓄熱材料と比較すると、過冷却蓄熱材料では過冷却を行う過程での顕熱分(状態変化を伴わないエネルギー)の損失が大きい。そのため、実用化を考えた際の冷結晶化による過冷却蓄熱のメリットは長期蓄熱性となる。朝晩といった半日レベルの安定蓄熱を実現できた場合、住宅建材や電気自動車などにおいて実用化の可能性が出てくる。昼間の太陽光などの熱源やエンジン部での熱源を蓄熱しておき、夜間に時間差で放熱できれば過冷却蓄熱(冷結晶化)の利点を活用できる。加えて、長期の安定蓄熱が実現できれば、夏冬といった季節を越えた蓄熱や別地域間のエネルギー輸送などを実現できる。

実際に、冷結晶化を用いた長期蓄熱性に関する研究がなされている^{7,8)}。また、本研究で用いた金属錯体分子も長期蓄熱性を示すことは分かっていた⁶⁾。

3. 本研究の目的と実験手法

先行研究により、図1に示した錯体分子を蓄熱状態(過冷却状態)としてから1年間ほど研究室内で放置したサンプルが、蓄熱状態を一部維持していることが判明した⁶⁾。しかしながら、この結果は保管時の環境を特に管理して得たものではなく、長期蓄熱性について厳密な定量性を議論できる結果ではなかった。そこで、本研究では長期保管を温度制御したインキュベーター中で行うことによって、より定量的な長期蓄熱性のデータを得ることを目的とした。

示差走査熱量測定(DSC)によって蓄熱状態の錯体分子試料を作製し、その長期保管をインキュベーター中で行った。そして、長期保管後の冷結晶化挙動をDSCで観測することによって、試料の長期蓄熱性を評価した。DSC測定はNETZSCH製DSC 3500 Siriusを用いて実施した。蓄熱状態の試料は、室温から200℃に加熱した後-20℃に冷却して作製した(温度変化レート5℃/min)。蓄熱状態にした試料の長期保管は、本研究助成により導入したインキュベーター(アズワン製、KMH-050)を用いて、20℃の環境下で2週間~1か月間行った。長期保管後の熱分析は、DSCを用いて5℃/minで200℃まで加熱することで実施した。

試料として図1に示した金属錯体分子を用いたが、側鎖の鎖長 n に応じて、以後 C_n 試料と記載する。アルキル鎖長によりガラス転移温度が異なり、蓄熱状態であるガラス状態の室温付近での安定性が異なるため、ガラス転移温度と長期蓄熱性の相関を調査することを目的とした。また、分子を混合して結晶性を調整することによっても冷結晶化が発現することが分かっていたため、そのような分子混合系においても長期蓄熱性を評価した。

4. 単一分子系での結果と考察

アルキル鎖長8である C_8 試料のDSC結果を図2に示した。 C_8 試料のガラス転移温度(T_g)は24.9℃であり、DSCで200℃に加熱・-20℃に冷却してガラス化させた後に即加熱した場合、24.4 J/gの発熱を伴う冷結晶化が発現した(表1)。続いて、ガラス化させた試料を20℃のインキュベーターで長期保管した試料の冷結晶化挙動を調べた。この保管温度はガラス転移温度より少しだけ低い温度という設定になる。結果として、2週間保管後の冷結晶化エンタルピーは18.6 J/g、1か月保管後の冷結晶化エンタルピーは10.1 J/gとなった。即加熱時からの蓄熱量の

維持率といった観点では、それぞれ 76%、41%となる。また、参考値とはなるが、本研究の開始以前にガラス化させてから研究室内に約 2 年間放置していた C8 試料(特にインキュベーターなどによる管理下には置かれていない試料)は過冷却状態を維持しておらず、冷結晶化は発現しなかった。以上より、C8 試料はある程度の長期蓄熱性を示すものの、ガラスおよび過冷却液体状態の分子が次第に結晶化を起しており、時間経過に伴って蓄熱維持量が減少することが判明した。

ガラス転移温度が C8 試料よりも高温である C6 試料($T_g = 37.2^\circ\text{C}$)について同様の実験を実施した。その結果、2 週間後の蓄熱量維持率が 96%、1 か月後の維持率が 93%であった。そして、参考値ではあるものの 2 年間保管した場合でも蓄熱量を 88%維持していることが判明した。ゆえに、室温と比較して高温域にガラス転移温度がある試料の場合、室温下での安定な長期蓄熱が可能であることが分かった。

加えて、ガラス転移温度が C8 試料とほぼ同等の C10 試料($T_g = 23.9^\circ\text{C}$)についても同様の実験を行った。結果として、2 週間後の蓄熱量維持率が 95%、1 か月後の維持率が 75%であり、C8 試料よりも少しだけ高い長期蓄熱性を示した。C10 試料においては、冷結晶化に加えて結晶多形も観測された。低分子の冷結晶化について、結晶多形が生じるような系においては、結晶化の不均一性による結晶化速度の低下によって過冷却および冷結晶化が生じやすいことが分かっている。ゆえに、C8 試料と比較して C10 試料の方が遅い結晶化速度を示し、より高い長期蓄熱性を示したと考えられる。

以上のように単一分子系においては、より高いガラス転移温度を有する試料の方が高い長期蓄熱性を示すこと及び、同等のガラス転移温度の試料間においては結晶多形などによる結晶化速度の差異が長期蓄熱性に影響を与えることが判明した。

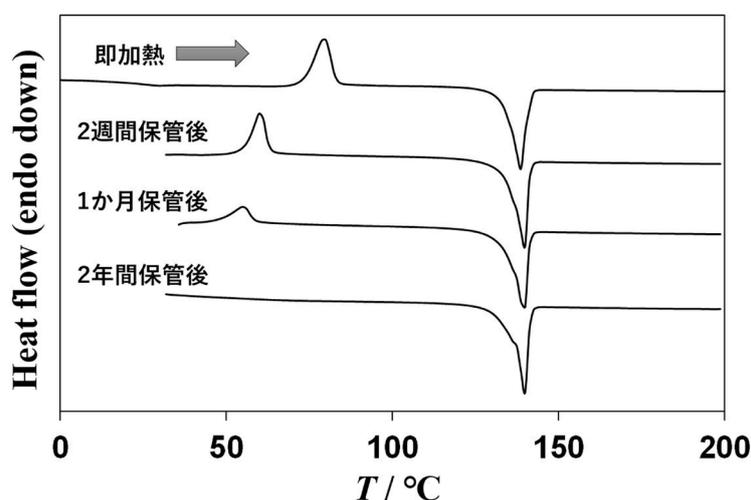


図 2. 長期保管 C8 サンプルの DSC 計測結果

表 1. 長期保管後の冷結晶化エンタルピー(J/g)と蓄熱量維持率(%)

	T_g (°C)	即加熱時の冷結晶化 エンタルピー (J/g)	2週間後 (J/g)	1ヶ月後 (J/g)	2年後 (J/g, 参考値)	備考
C6	37.2	33.6 [100%]	32.1 [96%]	31.3 [93%]	29.5 [88%]	T_g が比較的高温
C8	24.9	24.4 [100%]	18.6 [76%]	10.1 [41%]	0 [0%]	
C10	23.9	20.4 [100%]	19.4 [95%]	15.3 [75%]	0 [0%]	結晶多形あり

5. 混合系での結果と考察

本研究で用いた金属錯体分子について、結晶性の高い分子と低い分子を混合した系においても冷結晶化が発現することが分かっていた。そこで、混合系においても長期蓄熱性を調査した。

混合系については熱挙動が複雑化してしまうため、比較が行えそうな分子系をまず検討した。結果として、モル比において C4 20% / C12 80%の試料(C4-C12、 $T_g = 19.4^\circ\text{C}$)と C4 20% / C14 80%の試料(C4-C14、 $T_g = 13.9^\circ\text{C}$)の長期蓄熱性を比較した。ガラス化させた試料を 20°C のインキュベーター内で 3 週間保管した試料の冷結晶化挙動を DSC により観測した。C4-C12 試料においては、 4.2 J/g の冷結晶化(即加熱時からの蓄熱量維持率 27%)が発現した。一方で、長期保管後の C4-C14 試料は冷結晶化を示さなかった(図 3)。

以上のように分子混合系においても、高いガラス転移温度を有する試料の方が高い長期蓄熱性を示すことが示唆された。混合系の熱挙動は複雑なため、共結晶構造の解明や粉末 X 線回折法による詳細な構造解析が今後の課題となる。

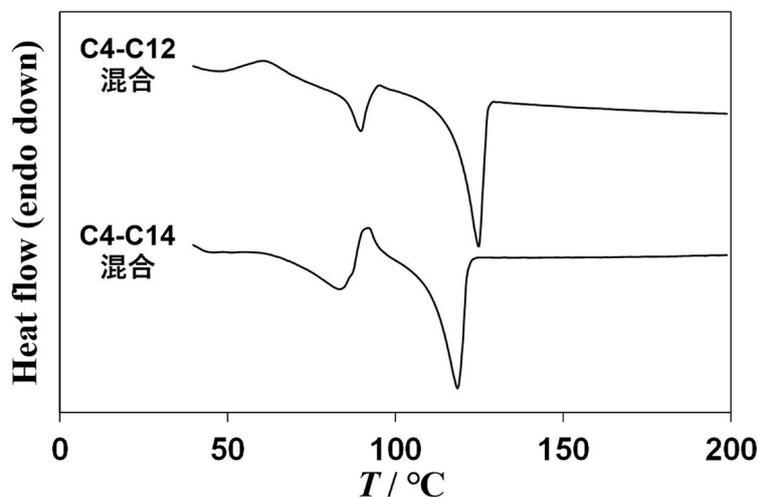


図 3. 混合系の 3 週間保管後の DSC 計測結果

6. まとめ

過冷却試料の保管環境を整備することによって、冷結晶化を示す金属錯体分子の長期蓄熱性について定量的な実験および考察を実現した。単一分子系において、ガラス転移温度が高い試料の方が、より高い長期蓄熱性を示すことを実験的に証明できた。また、同等のガラス転移温度を有する試料間についても、結晶化速度に応じて長期蓄熱性が変化することが判明した。加えて、分子混合系においてもガラス転移温度が高い試料の方が長期蓄熱に適していることを示唆する結果が得られた。

顕熱分の損失が大きい過冷却蓄熱材料においては、長期蓄熱性を活用することが重要である。ゆえに、本研究の長期蓄熱性に関する成果は今後の過冷却蓄熱材料の開発に資する成果であると考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) Y.-T. Shieh, Y.-S. Lin, “Glass Transition and Cold Crystallization in Carbon Dioxide Treated Poly(ethylene terephthalate)”, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, pp. 3345–3353, 2009.
- 2) M. L. D. Lorenzo, M. Gazzano, and M. C. Righetti, “The Role of the Rigid Amorphous Fraction on Cold Crystallization of Poly(3-hydroxybutyrate)”, *Macromolecules*, 45, pp. 5684–5691, 2012.
- 3) K. Iwase, Y. Toyama, I. Yoshikawa, Y. Yamamura, K. Saito, and H. Houjou, “Insight into Structural Demand for Cold Crystallization of a Small Molecule. A Case Study for Schiff Base Compounds that Exhibit Prototropic Tautomerization”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 91, pp. 669–677, 2018.
- 4) A. Honda, S. Kakihara, M. Kawai, T. Takahashi, and K. Miyamura, “Cold Crystallization and Polymorphism Triggered by the Mobility of the Phenyl Group in Alkyl Azo Dye Molecules”, *Crystal Growth & Design*, 21, pp. 6223–6229, 2021.
- 5) A. Honda, T. Yoshida, A. Shioda, K. Nomoto, and K. Miyamura, “Cold Crystallization of Chiral Schiff-Base Nickel(II) Complex Having Alkyl Chains and a Characteristic Methyl Group”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 92, pp. 1853–1858, 2019.
- 6) T. Ishikawa, A. Honda, and K. Miyamura, “Effects of alkyl chain length on the cold crystallization of Schiff-base nickel(II) complexes”, *CrystEngComm*, 24, pp. 5900–5906, 2022.
- 7) M. R. Yazdani, J. Etula, J. B. Zimmerman, and A. Seppälä, “Ionic cross-linked polyvinyl alcohol tunes vitrification and cold-crystallization of sugar alcohol for long-term thermal energy storage”, *Green Chemistry*, 22, pp. 5447–5462, 2020.
- 8) K. Turunen, M. R. Yazdani, A. Santasalo-Aarnio, A. Seppälä, “Exceptional cold-crystallization kinetics of erythritol-polyelectrolyte enables long-term thermal energy storage”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 230, 111273, pp. 1–12, 2021.