

蓄熱性低分子の冷結晶化解析とナノプローブ熱分析

Cold Crystallization and Nanoprobe Thermal Analysis of Heat Storing Small Molecules

東理大理¹, 産総研² ○本田 暁紀¹, 河合 将斗¹, 井藤 浩志², 宮村 一夫¹

Tokyo Univ. Sci.¹, AIST², °Akinori Honda¹, Masato Kawai¹, Hiroshi Itoh², Kazuo Miyamura¹

E-mail: honda-akinori@rs.tus.ac.jp

近年、低分子の示す冷結晶化に注目が集まっている。冷結晶化とは、液体やガラス状態の分子を加熱した際に発熱を伴った結晶化が起こる現象であり、このような現象を示す分子は蓄熱材料とみなすことができる。低分子の冷結晶化は、室温付近の低温域で生じることが多く、社会排熱の大半を占める低温排熱の蓄熱材に活用できる。我々はこれまでに、DPP 分子やアゾ分子といった色素分子の冷結晶化について研究を行ってきた。低分子の中でも、色素分子を用いた冷結晶化は、分子の状態変化に応じて色が変わることが大きな特徴である。ゆえに、蓄熱・放熱の変化を色で判別できる。本研究では、アゾ分子の冷結晶化挙動を分子集合構造の観点から考察し、DPP 分子の熱挙動と比較した。加えて、熱分析プローブを用いた原子間力顕微鏡(AFM)測定によって、ミクロンオーダーの結晶構造や熱変化の観察を行った。

アゾ基を2つ有する Sudan III 分子に、アルキル基(鎖長4~18)を導入した。合成した分子の熱挙動を示差走査熱量測定(DSC)によって解析した。アルキル鎖長が8以下の分子において、冷結晶化が観測された。加熱過程で液体となった分子を冷却すると、結晶化を起こさずに過冷却液体となり、-10~-30℃の領域でガラス転移を起こした。そのガラス状態を再度加熱すると、ガラス転移を経た後、室温付近で冷結晶化を示した。よりアルキル鎖長の長い分子(鎖長9, 11, 12, 14)では複雑な冷結晶化挙動が観測された。冷却時に過冷却・ガラス転移を起こした分子を加熱すると、冷結晶化を含む2組の発熱・吸熱ピークが生じた。粉末および単結晶 X 線構造解析によって、各々の分子集合構造を解析すると、2種類の結晶が生じていることが判明した。2つのアゾ基によって結合した芳香環部位が非平面な結晶構造と平面的な結晶構造が生じていた。加えて、ミクロンオーダーの結晶形態を AFM によって明らかにした。鎖長15以上の長いアルキル基を有する分子では、冷却時に結晶化が生じ、冷結晶化は発現しなかった。

DPP 色素においても、短いアルキル基を有する分子で冷結晶化、より長いアルキル基をもつ分子で冷結晶化を含む2段階の発熱挙動が観測された。DPP 分子においても、結晶構造解析から分子の芳香環部位の平面性が熱挙動において重要であることが分かった。加えて、アゾ分子の結晶構造中ではアゾ基周りのディスオーダーも観測され、芳香環部位の運動性が高いことが明らかになった。また、AFM を用いてミクロンオーダーの空間分解能で熱分析を行い、2段階の発熱を起こす分子の結晶形状と発熱の相関を明らかにした。以上より、複雑な冷結晶化を起こした分子では、速度論的安定な結晶構造と熱的に最安定な結晶構造が生じていることが判明した。

本研究は JSPS 科研費 JP19K15687、東京理科大学 若手・女性研究者助成金(若手枠)、文部科学省 ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援を受けたものである。