

## 1P119

### 潜熱蓄熱材としての糖アルコールの理論的物性解析

(産総研・ナノシステム、未利用熱エネルギー技術研究組合)

○ 稲垣 泰一、石田 豊和

#### Theoretical analysis of sugar alcohols as latent heat storage material

(NRI, AIST, Thermal Management Materials and Technology Research Association)

○ Taichi Inagaki and Toyokazu Ishida

#### 【序】

効率的で経済的な蓄熱材は産業界だけでなく我々の日常生活でも重要な役割を果たす。より進んだ省エネ・省 CO<sub>2</sub> 社会のために、現在これまで以上の蓄熱密度を持つ蓄熱材が求められている。物質の融解/凝固の際の潜熱を利用した蓄熱材として、安全性と高い蓄熱密度の観点から近年特に注目されているのが糖アルコールである。炭素数 6 のマンニトールやソルビトールがその例である(図 1)。両者は立体異性体の関係にあり、2 位の炭素に付く OH 基と水素の配置が異なるのみである。それにも関わらず、これらの融点、融解潜熱は大きく異なることが実験的に知られている[1]。マンニトールは約 440 K という高い融点を持つがソルビトールは 70 K も低い約 370 K で融解する。また、融解潜熱としてマンニトールは 290 kJ/kg の熱を蓄えることができるが、ソルビトールでは、それより大幅に減少し、170 kJ/kg だけである。このような立体異性体間の熱物性の違いは炭素数 4 の糖アルコールであるエリスリトールとスレイトールの間でも確認されている。これらの熱物性の違いを分子・原子レベルで理解することは、より多くの熱を蓄えることができる新規蓄熱材の開発に有用な情報を与えてくれるはずである。

そこで本研究では、古典的 MD シミュレーションによって、複数の糖アルコール(マンニトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール)の融点、融解潜熱を計算し、これらの分子の融点、融解潜熱を決定している起源を調べる。

#### 【計算方法】

糖アルコールの融点は direct heating method で決定した。つまり、結晶構造を初期配置としたそれぞれ温度の異なる MD シミュレーションを独立に実行し、 $t$  時間を固体のまま安定に存在し続けた最も高い温度を融点とした(今回は  $t = 2$  ns)。系の状態(固体 or 液体)の判別は、各温度間での系の体積変化やエンタルピー変化、そして各 MD シミュレーションより得られたトラジェクトリを確認することで行った。融解潜熱は融解エンタルピーで定義される

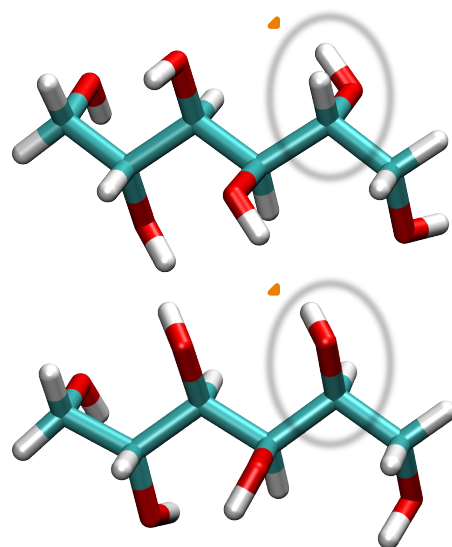


図 1. マンニトール(上)とソルビトール(下)。

○で囲んだ所のみが互いに異なる。

ため、求められた融点での固体-液体間のエンタルピー差で評価した。古典的 MD シミュレーションは NPT アンサンブルで行われ、AMBER99 の力場と Waard らによって決定された原子電荷[2]を使用した。

### 【結果・考察】

図 2 にマンニトールとソルビトールの温度-エンタルピー(T-H)曲線を示す。T-H 曲線において「飛び」が見られる点が融点である。マンニトール(赤線)では 400 K、ソルビトール(緑線)では 370 K が融点と決定された。実験結果と比較すると、マンニトールのほうが高い融点を持つという定性的な一致が確認できた。また融解潜熱は T-H 曲線における「飛び」のギャップに対応し、マンニトール、ソルビトールでそれぞれ 223.8 kJ/kg、156.6 kJ/kg となった。こちらも融点と同様にマンニトールのほうが大きな融解潜熱を持つという実験と一致する傾向を得ることができた。

融解潜熱は、融点における固体-液体間の系のポテンシャルエネルギー差で非常によく近似できる。従って、融解潜熱やその分子種依存性の起源を議論する際に、全ポテンシャルエネルギーを分子内エネルギーと分子間エネルギーに分割することは有効である。この分割により、マンニトールとソルビトールの

融解潜熱は主に分子間エネルギーの変化に由来することがわかった。これは融解に伴って分子間水素結合が減少するためと考えられる。一方、マンニトールとソルビトールの融解潜熱の違いは、融点の差と固体状態の分子内エネルギーの差が寄与していることがわかった。固体と液体の熱容量(固体状態と液体状態のそれぞれの T-H 曲線の傾き)の差から、融解潜熱は融点が低いほど小さくなる傾向にあることが示された。またソルビトールの固体状態は分子内の静電反発により不安定化されていることも示された。従って、融点が低いことと固体状態の不安定さが、ソルビトールの融解潜熱がマンニトールよりも小さいことの原因であると考えられる。

解析の詳細とエリスリトール、スレイトールの結果は当日報告する予定である。

### 【参考文献】

- [1] G. Barone, et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**, 75-79 (1990).
- [2] H. de Waard, et al., *J. Phys. Chem. B* **114**, 429-436 (2010).

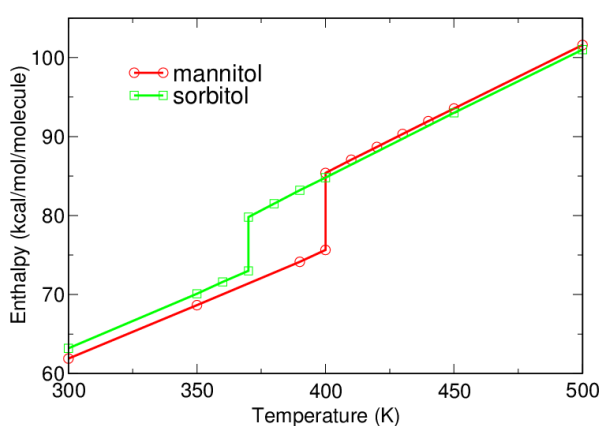


図 2. 温度に対するエンタルピーの変化。

赤：マンニトール、緑：ソルビトール