

3E02

糖アルコールを基にした新規潜熱蓄熱材料の理論的分子設計

(産総研・ナノ材料、未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合)

○ 稲垣 泰一、石田 豊和

Theoretical molecular design of phase-change materials based on sugar alcohols
(NRI, AIST, Thermal Management Materials and Technology Research Association)

○ Taichi Inagaki and Toyokazu Ishida

【序】

省エネ・省 CO₂ 社会に向けて、大量廃棄される熱エネルギーの再利用は非常に重要な課題である。そのような課題を解決する技術の 1 つに蓄熱がある。現在、物質の融解/凝固の際の潜熱を利用した潜熱蓄熱材が注目されているが、より高い蓄熱密度を持つ高性能な材料は未だ開発段階である。そこで本研究では、現在有望視されている潜熱蓄熱材である糖アルコール(単糖を還元して得られる多価アルコール)を対象とし、それを基にした新規高蓄熱材分子の設計を行う。これは、新しい材料の提案とともに、潜熱蓄熱材の理論設計プロトコルの確立を目的としている。本研究の過程は、次の 3 段階に分けられる。

[1]: 天然糖アルコールの物性解析から新規高蓄熱材分子の設計指針を得る。

[2]: 設計指針を基にして 1 分子を構築し、さらにそれが作る結晶構造を予測する。

[3]: 予測結晶構造を用いて新材料分子の蓄熱密度を評価する。

[1]では互いに異性体の関係にある 4 つの炭素数 6(C₆)天然糖アルコール(ガラクトチール、マンニトール、ソルビトール、イジトール: 図 1)を対象にして、その融解潜熱の起源と異性体間の融解潜熱の差を明らかにすることで分子設計指針を得る。蓄熱密度(融解潜熱の単位質量当たりの値)は異性体によって大きく異なることが知られているため、この結果は分子設計に向けて非常に重要な情報となる。[2]では、[1]で得た知見を基に分子構造を決定し、非経験的に分子の結晶構造を予測する。最後に[3]で、設計分子の蓄熱密度の評価と設計指針の妥当性の検証を行う。

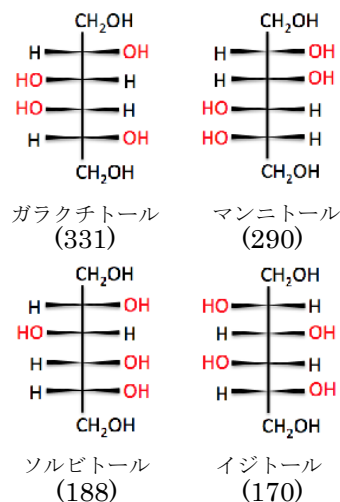


図 1. C₆天然糖アルコール。蓄熱密度(kJ/kg)を括弧内に示す。

【方法】

始めに古典 MD シミュレーションによって天然糖アルコールの融点と融解潜熱を求めた。融点は固液共存系での direct heating 法で決定し、融解潜熱はその融点での固液エンタルピー差として計算した。そして、得られた融解潜熱を各エネルギー項に分割することで解析した。結晶構造予測では、まず分子内自由度と単位胞格子パラメータのランダムサンプリングにより分子力場レベルで候補結晶構造をサンプルした。その後、それら候補結

晶構造に対して第一原理電子状態計算を行うことでエネルギー的に最も安定な結晶構造を決定し、それを最尤結晶構造として採用した。構築された新材料分子の融点、融解潜熱は天然糖アルコールと同様に計算した。

【結果・考察】

新規材料分子の設計指針を得るため、 C_6 天然糖アルコールの融解潜熱の起源をエネルギー分割解析によって調べた。その結果、糖アルコールの融解潜熱の大部分は、分子間静電相互作用、つまり融解によって結晶構造での特徴的な分子間水素結合ネットワークが壊れることによる分子間水素結合の減少、に起因することがわかった。また異性体間の融解潜熱の違いを調べることで、天然糖アルコールでは、結晶状態における安定な分子内静電エネルギーと大きな融解潜熱が対応していることが明らかになった。これらの知見から、(1) 分子間水素結合を増やすため、炭素鎖を直線的に延ばし OH 基を増やすこと、(2) 分子内静電エネルギーを安定化するため、OH 基間の距離が最大限離れるような配置の異性体を採用すること、という 2 つの設計指針を得た。またデータベース調査から、偶数個の炭素、酸素が潜熱増大には有利であることを確認したので、これも設計指針に追加した。

これら 3 つの設計指針から、 C_8 人工糖アルコールの分子構造を決定し、その分子の結晶構造を非経験的に予測した。得られた結晶構造(図 2)は、隣接した 4 分子が関与するリング型の水素結合ネットワークによって安定化されていることがわかった。複数の空間群で結晶構造予測を行ったが、この特徴は変化しなかった。

得られた人工糖アルコールの結晶構造を用いて、天然糖アルコールの場合と同様に融解潜熱を計算した。それから得られた C_8 人工糖アルコールの蓄熱密度は天然糖アルコールのそれを大幅に上回ることがわかった(図 3)。この大幅な蓄熱密度の増加が何に起因しているかを調べるために再びエネルギー分割解析を行った。その結果、 C_6 マンニトールと比較して、期待された分子間静電相互作用の寄与の増加は確認されたが、それ以上に bond-angle-dihedral の結合項の寄与の増大が特徴的であった。これは、炭素鎖を延ばしたことによる分子内自由度の増加によるものと考えられる。

当日は解析結果や結晶構造予測法の詳細、また炭素鎖をさらに延ばした人工糖アルコールの蓄熱密度の結果も報告する予定である。

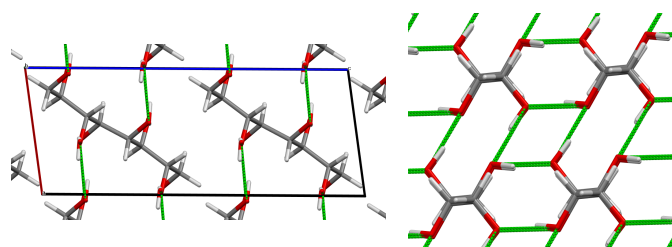


図 2. C_8 人工糖アルコールの予測結晶構造。
(左)単位胞、(右)リング型水素結合ネットワーク。

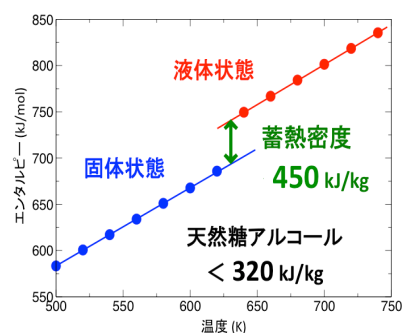


図 3. C_8 人工糖アルコールの蓄熱密度。