

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15687

研究課題名(和文)蓄熱性低分子の冷結晶化における相転移のナノプローブ熱分析

研究課題名(英文) Nano-Probe Thermal Analysis of Phase Transition on Cold Crystallization of Heat Storage Small Molecules

研究代表者

本田 暁紀 (Honda, Akinori)

東京理科大学・理学部第一部化学科・助教

研究者番号：10812977

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、蓄熱性を示す低分子の表面熱分析を行った。冷結晶化と呼ばれる熱挙動を示す低分子は低温排熱の蓄熱材への応用が期待されるため、その熱挙動を解析した。高い空間分解能を有する走査型プローブ顕微鏡を用いて、微視的に表面形状および熱変化を調べた。その結果、加熱と冷却の条件の差異に伴う、結晶形状と表面の熱変化の違いが明らかになった。そして、均一な結晶構造の形成が、高効率な蓄熱にとって重要であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

社会における未利用熱の多くは低温排熱であり、そのエネルギーの再利用法の確立は急務である。本研究で扱った冷結晶化は、蓄熱の分野への応用が期待される。色素系の低分子において、室温付近で発現する冷結晶化挙動の解析に成功し、低温排熱の蓄熱に関する社会的意義の高い研究成果を得た。また、低分子の冷結晶化挙動を走査型プローブ顕微鏡によって微視的に解析した点は新奇であり、学術的にも意義のある成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, the surface thermal analyses of heat storing small molecules were conducted. The cold crystallization of small molecules can be utilized for the storage of low temperature waste heat, and the thermal behavior was analyzed. The surface topography and thermal images were captured in a high spatial resolution by scanning probe microscopy. As a result, the differences depending on the heating and cooling conditions were observed in the images. Additionally, it was suggested that the formation of a uniform crystal structure was important to the high efficient heat storing.

研究分野：分析化学

キーワード：冷結晶化 色素分子 蓄熱 低分子 アルキル基 走査型プローブ顕微鏡 熱分析

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現のために、エネルギーを蓄積する技術の開発は重要な課題である。そこで、冷結晶化と呼ばれる蓄熱挙動を示す低分子に着目した。通常は固体を加熱すると吸熱が起こって液体に変化し、液体を加熱すると気体に変化する。一方で、冷結晶化とは液体を加熱した際に発熱を伴って固体が生じるといった興味深い現象である。その冷結晶化の要因は過冷却現象である。液体が冷却される際に結晶化が起こらずに過冷却液体やガラス状態が生じることがある。その過冷却状態を加熱した際に発熱とともに固体が生じるのが冷結晶化である。そして、冷結晶化は過冷却を伴うため蓄熱現象として捉えることができる。蓄熱材料は住宅建材や空調システム、自動車の排熱管理などに利用されており、省エネルギー性や環境性に注目が集まる現代において蓄熱現象の基礎研究は非常に重要であると考えられる。

これまでの冷結晶化の報告例に着目すると、大半は高分子に関する報告である。高分子は分子鎖が長いと冷却時に均一な結晶状態をとりづらく、ガラス化からの冷結晶化を起こしやすい。一方で、低分子における冷結晶化の報告も近年増加している。低分子の冷結晶化は室温付近で起こることが多く、低温排熱の蓄熱に有利である。現状の課題は、冷却・加熱の速度や環境によって冷結晶化における分子集合状態が異なり、発熱量が変化して蓄熱効率が変わってしまうことである。この蓄熱効率の変動は、低分子に限らず蓄熱材一般に広く共通する課題である。ゆえに蓄熱効率を最良にするには、どのような分子集合構造が形成される必要があるのか、といった学術的な問いが存在する。

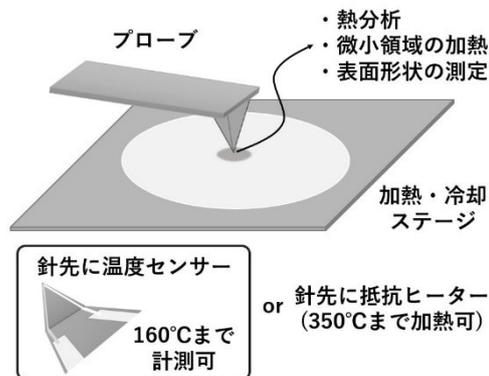
2. 研究の目的

色素系の低分子において、冷結晶化が発現することを見出した。光学顕微鏡観察により、冷結晶化で生じる結晶中でサイズ・分子配向性の異なる領域(ドメイン)が混在していることが分かった。不均一な結晶成長により蓄熱効率が低下していると考えられるが、ドメインサイズに応じた発熱量変化・ドメインの形成条件は従来のDSC(示差走査熱量測定)などの巨視的な熱測定では明らかになっていなかった。そこで本研究では、ミクロンオーダーの空間分解能を有する走査型プローブ顕微鏡により微結晶のサイズに応じた発熱量の変化を解明し、蓄熱効率が最良となる結晶成長の条件を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

既存の走査型プローブ顕微鏡に、熱分析用のカンチレバーを導入することで、走査型サーマル顕微鏡(SThM)を構築した。針先の抵抗値の変化を表面温度の変化として観測できる装置系および、針先の微小領域を加熱できるような装置系を構築した。

冷結晶化を含む蓄熱挙動を示すアルキル置換色素分子において、熱分析を行った。水冷式ペルチェステージを用いて試料の加熱・冷却を行い、走査型プローブ顕微鏡の測定ステージ上で熱挙動を観察した。加えて、熱分析カンチレバーを用いて、熱挙動における表面形状・表面温度の変化を微視的に解析した。



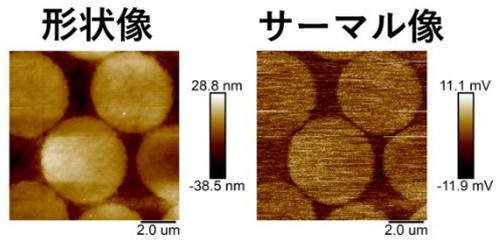
4. 研究成果

(1) 本研究の測定条件における分子の熱挙動の確認

熱分析に先立って、今回導入した加熱・冷却ステージを用いた際の分子の熱的相転移の様子を光学顕微鏡で観察し、表面形状の変化を原子間力顕微鏡(AFM)によって観測した。先行研究における光学顕微鏡観察では試料をカバーガラスに挟んでいたが、本研究では走査型プローブ顕微鏡による測定面は開放して加熱・冷却を行う必要があるため、転移温度などに違いが生じないか調べた。その結果、転移温度に数°Cの差異は生じたものの、過冷却や冷結晶化挙動に変化は生じないことが確認できた。アルキル置換したDPP色素分子において、冷結晶化により黄色結晶が生じ、更に加熱を行うと2段階目の発熱を伴って赤色結晶に転移することが分かっていたが、本研究の実験条件でもその熱挙動の再現性が確認できた。加えて、それらの結晶の表面形状を観測した。黄色結晶では数ミクロンに亘ってなだらかな平面を有する表面形状が観測された一方で、赤色結晶ではより細かいブロック状の結晶形状が観測された。

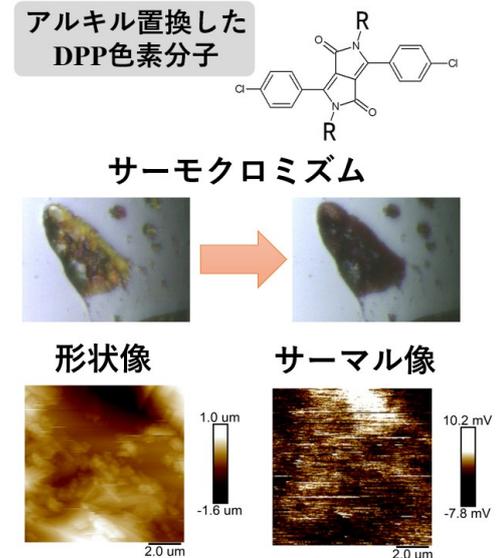
(2) 本研究で構築した装置系

本研究では熱分析用のカンチレバーを調達し、既存の走査型プローブ顕微鏡に導入することで、微視的な熱分析を可能とする装置系を構築した。信号の取り込み部など、装置系の一部は自作のため、標準試料を用いて動作確認を行った。カーボンファイバーとエポキシ樹脂のコンポジット材料の断面において、表面形状像および温度像を取得した。その結果、材料の比熱差に応じた明瞭なコントラストを有する温度(サーマル)像が得られ、本研究で構築した装置系が正常に作動していることが確認できた。この装置系では、ミクロンオーダーの空間分解能を有する熱分析を行うことができ、今後の様々な研究への展開が期待できる。



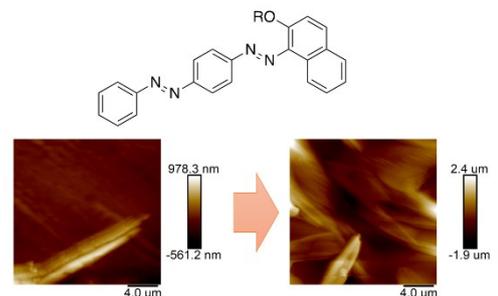
(3) 冷結晶化挙動の解析

前述したアルキル置換 DPP 色素分子について、黄色結晶から赤色結晶への転移の熱分析を行った。転移における表面形状の高さ変化が小さかったため、走査型プローブ顕微鏡によるリアルタイム観察が可能であった。加えて、熱的相転移が生じる下限の温度でステージ温度を保持することで、相転移が完全に進行するのに数時間かかることが分かり、走査型プローブ顕微鏡の測定時間スケールでも熱分析を行うことが可能であった。表面形状について、相転移が進むにつれて、なだらかな平面構造から小さなブロック状の結晶が生じていく様子をリアルタイム観察することに成功した。加えて、結晶形状の変化に対応したコントラストを有する表面温度像も得られた。また、冷却・加熱速度の違いに応じて、黄色結晶と赤色結晶のドメインサイズが変化することが分かった。冷結晶化温度でも少量の赤色結晶が生じることが光学顕微鏡像および表面形状像から明らかになった。急冷を行うことで黄色結晶の割合が増加し、冷結晶化において、より均一な結晶構造の形成が起こった。



他の低分子についても研究を展開し、アルキル置換した Sudan III (アゾ色素)分子において冷結晶化が発現することを見出した。その熱挙動について表面分析を行った。前述した DPP 色素分子と同様に、合成したアゾ色素分子において冷結晶化が生じた後、更に加熱を続けると固相-固相転移が生じた。光学顕微鏡で観察すると、冷結晶化では針状の結晶が生じており、固相-固相転移によってブロック状の結晶が生じていることが分かった。これらの表面形状を原子間力顕微鏡によって観察した。冷結晶化で生じた針状結晶を観察すると、概ねなだらかで平面的な表面構造が確認された。針状結晶の伸長方向に対して異方的な縞状の表面形状も観測された。ゆえに、微細な針状結晶が束になることで冷結晶化による結晶が構成されていることが示唆された。また、後述の固相-固相転移で生じるブロック結晶も少量混じっていることが明らかになった。続けて加熱を行い、転移後のブロック結晶についても表面形状を計測した。その結果、数ミクロンサイズのブロック状の形状が原子間力顕微鏡像においても確認できた。加えて、この転移における表面温度変化をリアルタイム観察した。

アゾ色素系における結晶形状変化



上記のように、2種類の蓄熱性低分子について、表面熱分析を行うことに成功した。両者ともに、冷結晶化と固相-固相転移を示した。固相-固相転移において発熱が起こったことから、冷結晶化において速度論的に安定な準安定構造が生じ、更に加熱を行うことで熱的に最安定な構造への転移が起こったと考えられる。また、冷結晶化の時点で熱的に最安定なブロック結晶も少量生じていることが分かった。ゆえに、ブロック結晶の凝固点付近の温度を冷却時に速やかに通過させ、より均一な冷結晶化結晶を形成させることが、冷結晶化における蓄熱効率を最大化する上で重要であることが判明した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 本田暁紀、宮村一夫、井藤浩志
2. 発表標題 色素分子を利用した蓄熱性低分子における冷結晶化の熱分析
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本田暁紀、石田康二、山本亮太、窪内翔、糸見健、井藤浩志
2. 発表標題 SPMによる有機材料分析
3. 学会等名 JASISコンファレンス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本田暁紀、河合将斗、井藤浩志、宮村一夫
2. 発表標題 アルキル置換色素分子の冷結晶化の熱分析と集合構造の解析
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本田暁紀、河合将斗、井藤浩志、宮村一夫
2. 発表標題 蓄熱性低分子の冷結晶化解析とナノプローブ熱分析
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本田暁紀、河合将斗、井藤浩志、宮村一夫
2. 発表標題 蓄熱性色素分子の冷結晶化における熱分析と表面分析
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 日比友貴絵、松本和真、本田暁紀、宮村一夫
2. 発表標題 2つのメチル基を導入したアゾ色素化合物アルキル誘導体の熱的挙動の解析
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

本田暁紀、「ナノの世界を見る！プローブ顕微鏡の話」、公開講座 坊っちゃん講座、2019年11月

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------