蓄熱性色素分子の冷結晶化における熱挙動と光物性の解析

(東理大理¹)○本田 暁紀¹・上野 那智¹・藤原 功基¹・増原 寛文¹・宮村 一夫¹ Analysis of Thermal Behavior and Optical Property of Cold Crystallization in Heat-storing Dye Molecules (¹*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Akinori Honda,¹ Nachi Ueno,¹ Koki Fujiwara,¹ Hirofumi Masuhara,¹ Kazuo Miyamura¹

Cold crystallization is a heat storage phenomenon accompanied with supercooling, and is expected to be applied to reuse of waste heat. The thermal behavior of alkyl-derivatized diarylethene molecules was analyzed. Methyl and ethyl derivatives adopted the supercooled state in the cooling process. When the supercooled molecules were heated, the exothermic cold crystallization was observed. In addition, the relation between the thermal behavior and optical switching was investigated. The open-ring structure exhibited the better crystallinity, and the cold crystallized structure was found to be formed by the open-ring structure. When the orange supercooled liquid formed by close-ring structure was exposed to visible light (525 nm), the yellow crystals formed by the open-ring structure were cold crystallized. The results suggest that the cold crystallization can be induced by light irradiation, and the alkyl-derivatized diarylethene molecules are the photoresponsive thermal storage materials.

Keywords: Heat Storing; Cold Crystallization; Dye and Pigment; Thermal Analysis

冷結晶化は過冷却を伴う蓄熱現象であり、社会排熱の再利用法への応用が期待されている。液体状態の分子を冷却した際に結晶化が阻害されると、過冷却液体やガラス状態が生じる。その過冷却分子を再加熱した際に発熱を伴った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。冷結晶化は一般に、冷却時に一様な結晶構造を取りづらくガラス転移を起こしやすい高分子の分野で研究されてきた。一方で、分子量の小さい低分子の冷結晶化に近年注目が集まっている。低分子の冷結晶化は高分子よりも発現温度が低いため、社会排熱の大半を占める低温排熱の蓄熱に有利である。本研究では、可視光およびUV光によって分子構造が開環・閉環スイッチングするジアリールエテン分子に着目した。光照射によって分子の結晶性を変化させつつ熱分析を行うことで、冷結晶化と光物性の相関について調べた。

DSC 測定によって、メチル基もしくはエチル基を導入した分子が冷結晶化を発現することが判明した。粉末および単結晶 X 線構造解析により、開環状態の分子が結晶化していることが分かった。また、UV 光(365 nm)および可視光(525 nm)を照射して光スイッチングを起こしつつ熱分析を行った結果、閉環状態の分子は結晶性が悪いことが判明した。UV 光照射によって生じた橙色の液体(閉環状態)を冷結晶化温度に加熱しつつ可視光照射を行ったところ、黄色結晶(開環状態)の結晶化が起こった。ゆえに、光照射によって冷結晶化を誘起できることが示唆された。上記のように、新奇な光応答性蓄熱材料への応用が期待できる結果が得られた。

本研究は JSPS 科研費 JP21K14725、東京理科大学 若手・女性研究者助成金(若手枠)の助成を受けたものである。