

アルカリ金属塩を含む高分子電解質における 高分子の電子状態の錯形成による変化

¹近大院 総合理工, ²近大 理工学部, ³神戸大 発達科学部

○上野 那美¹, 森澤 勇介^{1,2}, 佐藤 春実³, 若林 知成^{1,2}

Investigation of electronic states of polymer electrolyte composed with alkali metal salt and PEG

○Nami Ueno¹, Yusuke Morisawa^{1,2}, Harumi Sato³, Tomonori Wakabayashi^{1,2}

¹ Graduate School of Science and Engineering, Kindai University

² Faculty of Science and Engineering, Kindai University

³ Faculty of Human Development, Kobe University

【Abstract】

Polymer electrolytes (PEs) are composites polymer which have ionic conductivity. PEs are prepared by mixing Li salt and poly ethylene glycol (PEG) in this research. Because they have facinate natures. PEs are expected to use as electrolyte in Li batteries, solar cells and fuel cells. However, they show very low ionic conductivity in solid state without strict control of conditions such as combination of material, those concentrations. Many researches have been conducted to increase ionic conductivity.

In this research, our purpose is to make an indicator when we investigate to improve conductivity of PEs. And we find that changes in electronic states of base polymer during forming complex is the candidate. PEs have electronic transition in Far-UV region (140-200nm, FUV) and these transitions are difficult to observe in condensed phase. So we use attenuated total reflectance spectroscopy in FUV (ATR-FUV) to reveal origins of changes by forming complex.

【序】

近年、スマートフォンのような携帯型電子端末の普及に伴いリチウム電池の需要が急増している。一方で発火による事故も相次ぎ、安全性の向上が求められることから完全固体電池に注目が集まっている。完全固体電池とは電解質として固体材料を用いる電池であり、その材料のひとつが高分子電解質(PEs)である。これらのことからアルカリ金属錯体の電氣的性質について注目が集まっている。一方で基本的な情報の1つである電子状態についてはこれまであまり研究されてきていない。これは多くのアルカリ金属錯体が単結合からなるため、測定が難しかったことが理由として挙げられる。

本研究ではアルカリ金属錯体の形成による電子状態の変化を母剤である高分子の

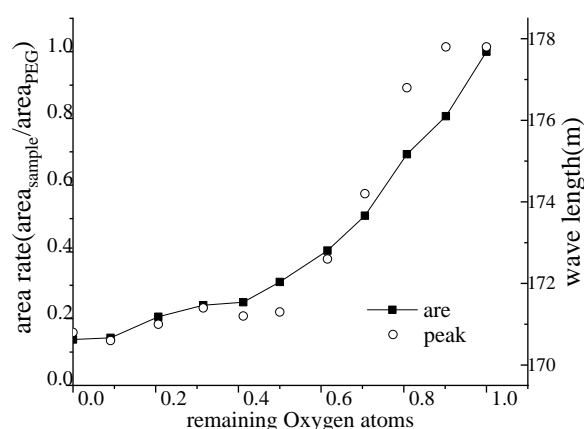


Fig. 1. Dependence with concentrations about area ratio (sample/pure PEG) and peak wavelength around 175nm transition band of PEs using LiTFSI.

変化として観測できるのではないかと考えた。このため Li 塩と Poly ethylene Glycol (PEG)を用いたコンポジットに注目し、これらのサンプルを ATR-FUV 法によって電子スペクトルを測定した。また実験結果と計算結果の比較から観測された電子状態の変化の要因を明らかにした。

【結果と考察】

サンプルとして PEG400 ならびに PEG2000 を母剤としたアルカリ金属塩とのコンポジットを調製した。PEG については、その電子遷移の分子量依存性から電子状態の帰属を明らかにしており、153nm に n(OH)-3s Rydberg(Ryd.) の、163nm,175nm に n(COC)-3p, 3s Ryd.への遷移が存在することがわかっている。さらに、PEG にアルカリ金属塩の濃度増加に伴い、混合による PEG の濃度変化以上に吸光強度が減少することを確認している。また同時に、PEG の 175nm 付近の吸収バンドが短波長シフトを起こす。Fig.1 は LiTFSI と PEG2000 の混合物を用いており、縦軸に面積比(サンプル/PEG)とピーク波長を、横軸に濃度をとっている。濃度としては LiTFSI 分子に対して PEG の繰り返しユニットの個数を用いている。

これらの実験結果を量子化学計算と比較することで考察を行った。計算には計算レベル cam-b3lyp/6-311++g(2d,p)の TD-DFT を、末端基の異なる 3 つの 2 分子間配位モデル(intercalation model; Int)を用いて行っている。計算結果を Fig.2 に示した。これらの結果から、Li 塩と PEG の混合物の基底状態が錯形成によって安定化し、吸収バンドが測定領域外へと大きく短波長シフトすることがわかった。また、実験において見られた短波長シフトは Li⁺イオンの配位により、PEG の電子雲が小さくなることに由来すると考えられる。

FUV スペクトルにおける短波長シフトのピークシフトを Fig.3 に示した。電子状態の変化について、これまで高分子の吸収に注目することで考察を行ってきたが、錯形成後のポリマーの電子状態を含め、様々な電子状態に関する情報が含まれると考えられる短波長側の吸収バンドは非常に込み合っており、他の測定方法と比較することは不可欠である。そこで短波長領域の FUV スペクトルにおける吸収バンドとアニオンとの相関や、低波数ラマンとの相関を考察することから、こういった遷移がこれらの変化と良い相関を示すのかということをも明らかにしたい。

【参考文献】

[1] N. Ueno, T. Wakabayashi, Y. Morisawa, *Spectrochimica Acta A*, **197**, 170-175, (2018)

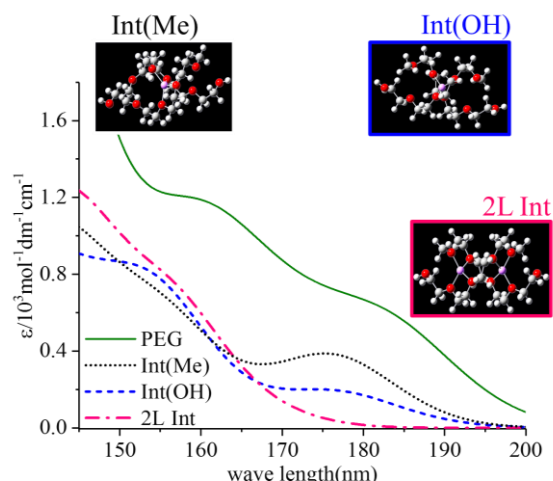


Fig. 2. Simulation spectra from calculation result using 3 types structure models difference between end groups by TD-DFT.

混合による PEG の濃度変化以上に吸光強度が減少することを確認している。また同時に、PEG の 175nm 付近の吸収バンドが短波長シフトを起こす。Fig.1 は LiTFSI と PEG2000 の混合物を用いており、縦

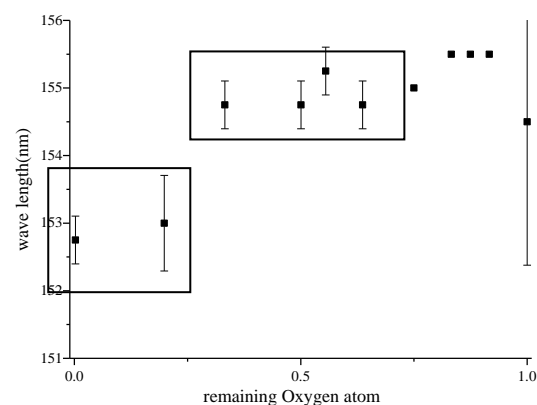


Fig. 3. Dependence with concentrations of Li⁺ about peak wave length around 145-160nm.

多孔性配位高分子-リチウム含有イオン液体複合体による 超イオン伝導性発現

¹京大院理, ²京セラ株式会社

○吉田幸大¹, 藤江和之², 池田龍一¹, 北川宏¹

Superionic Conductivity in a Porous Coordination Polymer Impregnated with Lithium-Containing Ionic Liquids

○Yukihiro Yoshida¹, Kazuyuki Fujie², Ryuichi Ikeda¹, Hiroshi Kitagawa¹
¹Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan
²R&D Center Kagoshima, Kyocera Corporation, Japan

【Abstract】 To elucidate the influence of ion identities of ionic liquids (ILs) on ionic conductivity of the impregnated metal-organic framework (MOF), a variety of lithium-containing ILs were impregnated into a zirconium-based MOF with large mesopores, PCN-777, through capillary action. Framework structure is preserved throughout the impregnation process, and elongation of alkyl chains in both cations and anions leads to the reduced ionic conductivity. A partial substitution of 1-ethyl-3-methylimidazolium cation with lithium ion also reduces the ionic conductivity, and a hybrid incorporating lithium-free IL shows an exceptionally high ionic conduction; i.e., a high room-temperature conductivity ($2.78 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) and a low activation energy (0.11 eV), both of which not only are among the best values reported to date for IL-incorporated MOF hybrids but also can be classified as a superionic conductor.

【序】 イオン液体は、イオンのみから構成されながらも弱いイオン間相互作用に起因して、室温（もしくは 100 °C 以下）で液体状態を示す。従来の分子性溶媒とは異なり、構成イオン種を選択により熱的特性やイオン伝導性などの液体物性を制御することが可能である[1]。近年、金属-有機構造体（以下、MOF）にイオン液体を導入することにより、高イオン伝導性固体が開発されている [2]。さらに、この複合固体にリチウムイオンを導入することにより、リチウムイオン電池用の固体電解質としての応用も期待できるが、これまで複合化に用いられてきたイオン液体は限られており、イオン液体の構成イオン種と諸物性の相関は不明である。本研究では、大きな細孔容積 ($2.8 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) を有するジルコニウム系 MOF である PCN-777 [3] に様々なリチウムイオン含有イオン液体を導入し、構成イオン種とイオン伝導性の相関について検討した。

【実験】 PCN-777 は、文献[3]に従い水熱法により合成した。リチウムイオン含有イオン液体 (Li^+)_x(RMI⁺)_{1-x}(A⁻) (Fig. 1; RMI: 1-alkyl-3-methylimidazolium 陽イオン, A: アミド陰イオン) は、イ

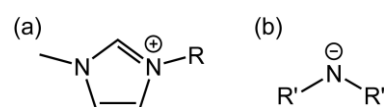


Fig. 1. Molecular structures of (a) RMI cations (R = ethyl: EMI, R = *n*-butyl: BMI, R = *n*-octyl: OMI) and (b) amide anions (R' = CN: N(CN)₂, R' = SO₂F: FSA, R' = SO₂CF₃: TFSA, R' = SO₂C₂F₅: PFSA).

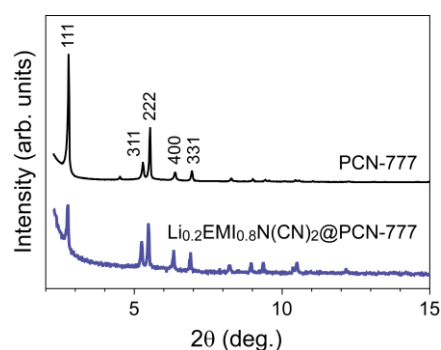


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of pristine PCN-777 (black line) and Li_{0.2}EMI_{0.8}N(CN)₂@PCN-777 (blue line).

オン液体(RMI)A に定比の LiA を溶解させることにより得た。Ar 雰囲気下グローブボックス内で乳鉢を使って定比のイオン液体と PCN-777 ((イオン液体の体積)/PCN-777 の全細孔容積) = 50%) を混合し、80°C で終夜加熱した。粉末 X 線回折測定により、PCN-777 の骨格構造はイオン液体導入後も保持されていることを確認した (Fig. 2; 立方晶系 (空間群 $F-43m$))。 (111)反射の強度減少は、導入されたイオン液体の熱運動に起因すると考えられる。

【結果・考察】 $\text{Li}_{0.2}\text{RMI}_{0.8}\text{N}(\text{CN})_2@\text{PCN-777}$ 複合体における室温イオン伝導度 (σ_{RT}) の陽イオン種体積 (B3LYP/6-31G(d,p)を用いた DFT 計算により算出) 依存性を Fig. 3a に示す。対応するイオン液体の場合[4]と同様に、イミダゾリウム陽イオンの 1 位アルキル鎖の短化とともに σ_{RT} 値は増加する。イオン液体を構成するアミド陰イオンの体積による σ_{RT} 値変化を Fig. 3b に示す。陽イオン種の場合と同様に、アルキル鎖の短化とともに σ_{RT} 値は増加する。

$\text{Li}_x\text{EMI}_{1-x}\text{N}(\text{CN})_2@\text{PCN-777}$ 複合体の σ_{RT} 値は、Li 導入量 (x) の増加とともに減少する (Fig. 4a)。つまり、 $x=0$ のときに最高値 ($2.78 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) を有する。この値は、イオン液体を導入した多孔性材料としては最高の σ_{RT} 値である。

Fig. 4b に (EMI)[N(CN)₂]@PCN-777 複合体の σT 値の温度依存性を示す。イオン液体 (EMI)[N(CN)₂] に比べ絶対値は約 1 桁小さいが、小さな活性化エネルギー ($E_a=0.11 \text{ eV}$) を有し、超イオン伝導体[5]と見なすことができる。90°C では $4.45 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ にまで上昇する。当日は、RMI 陽イオン種の C=C 伸縮振動や N(CN)₂ 陰イオンの C≡N 伸縮振動などから、熱分析測定と合わせて PCN-777 細孔内でのイオン液体の凝集状態についても議論する。

【参考文献】

- [1] 総説として、Y. Yoshida and G. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1675 (2010); [2] 総説として、K. Fujie and H. Kitagawa, *Coord. Chem. Rev.* **307**, 382 (2016); [3] D. Feng *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 149 (2015); [4] Y. Yoshida *et al.* *J. Phys. Chem. B* **111**, 4742 (2007); [5] 総説として、R. G. Linford and S. Hackwood, *Chem. Rev.* **81**, 327 (1981).

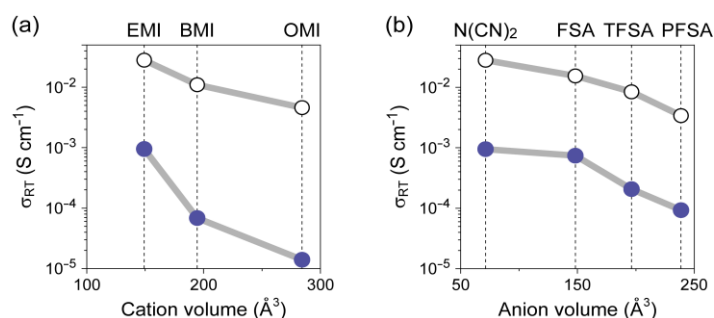


Fig. 3. Room-temperature ionic conductivity (σ_{RT}) of (a) $\text{Li}_{0.2}\text{RMI}_{0.8}\text{N}(\text{CN})_2@\text{PCN-777}$ (RMI: EMI, BMI, and OMI) and (b) $\text{Li}_{0.2}\text{EMI}_{0.8}\text{A}@\text{PCN-777}$ (A: N(CN)₂, FSA, TFSA, and PFSA) as a function of volume of component ions (blue closed circles). The σ_{RT} values of corresponding lithium-free ionic liquids (black open circles) are plotted for comparison.

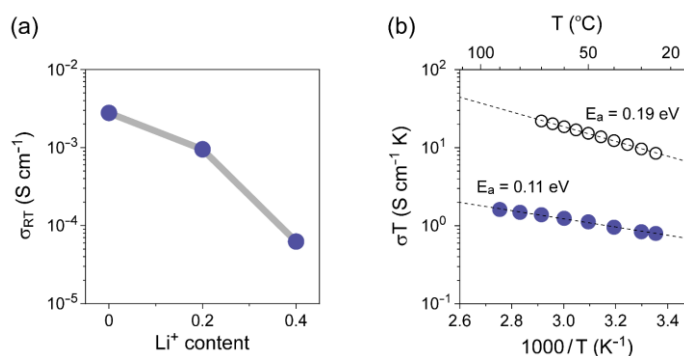


Fig. 4. (a) Room-temperature ionic conductivity (σ_{RT}) of $\text{Li}_x\text{EMI}_{1-x}\text{N}(\text{CN})_2@\text{PCN-777}$ as a function of Li⁺ content (x). (b) Temperature dependence of σT for (EMI)[N(CN)₂]@PCN-777 (blue closed circles) and (EMI)[N(CN)₂] (black open circles). Dotted lines are fits to the Arrhenius equation ($\sigma T = B \exp(E_a/k_B T)$, where E_a is the activation energy, B is the pre-exponential factor, and k_B is the Boltzmann constant).

イオンチャネルを有する[Ni(dmit)₂]⁻塩のリチウムイオン伝導制御

¹広島大院理, ²広島大キラル国際研究拠点, ³広島大先進セ, ⁴北大院環境科学院,
⁵東北大多元研, ⁶北大電子研

○市橋克哉¹, 今野大輔¹, マリユニナクセニヤ^{1,2}, 井上克也^{1,2,3}, 豊田和弘⁴,
芥川智行⁵, 中村貴義⁶, 西原禎文^{1,2,3}

Control of Lithium Ion Conduction for [Ni(dmit)₂]⁻ Salts Having Ion Channel Structures

○Katsuya Ichihashi¹, Daisuke Konno¹, Kseniya Maryunina^{1,2}, Katsuya Inoue^{1,2,3},
Kazuhiro Toyoda⁴, Tomoyuki Akutagawa⁵, Takayoshi Nakamura⁶, Sadafumi Nishihara^{1,2,3}

¹ Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

² Chirality Research Center (CResCent), Hiroshima University, Japan

³ Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University, Japan

⁴ Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Japan

⁵ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

⁶ Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Recently, we have succeeded in the preparation of two isomorphous salts, Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄ (**1**) and Li₂([15]crown-5)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₂ (**2**), both of which possess ion channel structure formed by a one-dimensional array of supramolecular cations composed of crown ethers, Li⁺, and crystalline water molecules. For **1**, the Li⁺ ionic conductivity at 293 K in the crystalline state was enhanced from 1.89×10⁻⁸ S·cm⁻¹ to 2.46×10⁻⁷ S·cm⁻¹ via dehydration. In addition, analysis of Li⁺ ionic conductivities of **2**, which incorporated a crown ether with a smaller cavity size, at the same temperature both before and after dehydration revealed values of 1.93×10⁻⁸ S·cm⁻¹ and 7.01×10⁻⁷ S·cm⁻¹, respectively. In this presentation, control of Li⁺ ionic conduction and electronic conduction will be discussed in detail.

【序】

開殻電子構造を有する平面π共役系の[Ni(dmit)₂]^{δ-}錯体は、磁氣的・電氣的性質を与える分子として広く知られている。例えば、 $\delta=1$ のときは $S=1/2$ スピンに由来する磁性を示す一方で、 $0 < \delta < 1$ の状態では電気伝導性を示すことから、分子磁性体や有機導電体のビルディングブロックとして広く用いられてきた。

実際に当研究グループでは、2種類の同形塩 Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄ (**1**, Fig. 1) と Li₂([15]crown-5)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₂ (**2**)の作製に成功している。これらの塩は、クラウンエーテルとリチウムイオン、結晶水からなる超分子カチオンが一次元に積層することで形成されたイオンチャネル構造を有していることが明らかとなった。

一方で、カウンターアニオンとして存在する[Ni(dmit)₂]⁻錯体は系内でダイマーを形成しており、これが一次元に配列してラダ

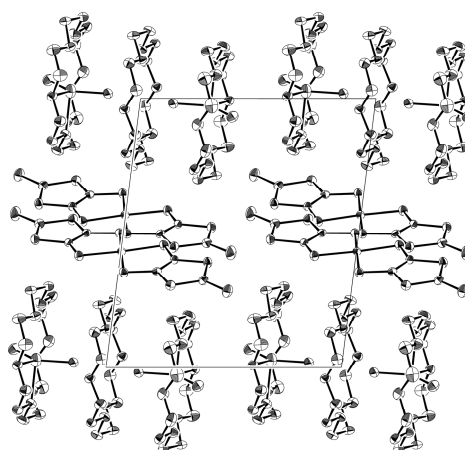


Fig. 1. The crystal structure of **1** viewed along the *a*-axis.

一構造を有していた。本研究では、結晶内部のイオンチャンネル構造を利用して、チャンネル内部のリチウムイオン伝導度制御を目指した。

【実験】

1, 2 塩それぞれの単結晶について、イオンチャンネルの方向に沿って金電極を貼り、真空下で温度及び周波数依存性インピーダンススペクトルを測定した。電子伝導とイオン伝導両方の寄与を考慮に入れた等価回路を用いて得られたスペクトルを解析し、リチウムイオン伝導度を見積もった。

【結果・考察】

1 塩のインピーダンス(Z)を測定したところ、温度の上昇とともに Z が減少していくことが明らかになり、303 K 以上で2成分系の半円が確認された(Fig. 2)。また、348 K まで昇温後、真空下で試料を放置したところ、時間の経過とともに Z が減少していく様子が観測された。この温度周辺で 1 塩中から結晶水が脱離し始めることが熱重量分析から確認されているため、 Z の減少はチャンネル内部に存在する水分子の脱離に起因すると考えられる。半日経過時点で Z の減少が収束したことから、348 K から 273 K まで、5 K 毎に降温過程を測定した(Fig. 3)。その結果、昇温過程とは異なり、インピーダンスの低周波数側に直線が観測された。この直線はワールブルグインピーダンスと呼ばれており、電子-イオン混合伝導体でイオン伝導が支配的な時に観測されることが知られている^[1]。293 K のインピーダンススペクトルから 1 塩の脱水前後でのリチウムイオン伝導度を見積もったところ、それぞれ $1.89 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $2.46 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。また、アレニウスプロットを作成し活性化エネルギーを求めたところ、脱水前後でそれぞれ 718 meV、433 meV と見積もられた。以上の結果から、脱水によりリチウムイオン伝導度を向上させることに成功した。固体 $^7\text{Li-NMR}$ スペクトル測定からも、1 塩中のリチウムイオン伝導を確認できた。脱水によるリチウムイオン伝導度の向上は、より小さな内径のイオンチャンネルを含む 2 塩でも確認されており、その時のリチウムイオン伝導度は 293 K において脱水前後で $1.93 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $7.01 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と見積もられた。当日は、1, 2 塩それぞれのリチウムイオン伝導の詳細に加え、1 塩のもつ固相イオン交換機能と、それを応用した電子及びイオン伝導の制御に関する議論も行う。

【参考文献】

[1] (a) E. Warburg, *Ann. Phys. Chem.* **67**, 493 (1899); (b) J. Jamnik and J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 4183 (1999); (c) R. A. Huggins, *Ionics*, **8**, 300 (2002).

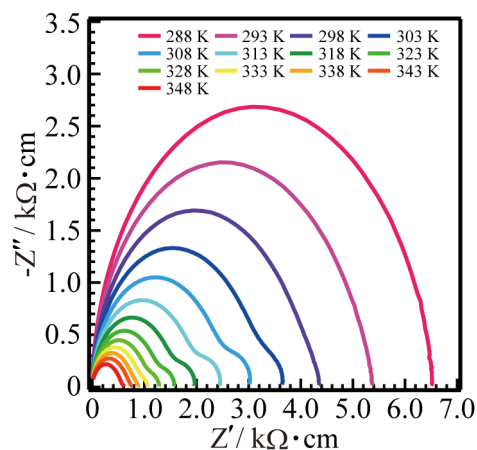


Fig. 3. Temperature-dependent impedance spectra of 1 during heating process.

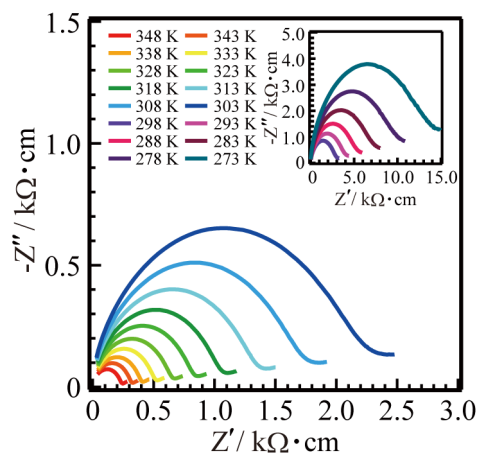


Fig. 3. Temperature-dependent impedance spectra of completely dehydrated 1 during cooling process.

赤外ポンプ・プローブ分光法を用いた 固体酸化物中プロトン伝導メカニズムの解明

¹東京大学 生産技術研究所, ²東京女子大学 現代教養学部
○櫻井敦教¹, 森近一貴¹, 安藤耕司², 芦原聡¹

Exploring Proton Conduction Mechanism in Oxide Crystal by using Infrared Pump-Probe Spectroscopy

○Atsunori Sakurai¹, Ikki Morichika¹, Koji Ando², and Satoshi Ashihara¹

¹Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Japan

²School of Arts and Sciences, Tokyo Woman's Christian University, Japan

【Abstract】 IR pump-probe measurement for the OD stretching mode in KTaO_3 was performed. We observed the induced absorption signal corresponding to 1-2 transition for the first time in oxide crystals in addition to the bleaching signal of the 0-1 transition. Both signals show long decay times of $\sim 200\text{ps}$, and the potential anharmonicity is found to be 3.6%. We also investigated temperature dependences of OH/OD absorption spectra to explore how a proton/deuteron interacts with the surrounding lattice vibrations, and identify the phonon mode which causes the potential fluctuations as O-Ta-O bending motion. On the basis of the results obtained, we evaluate the potential energy surface on which a proton/deuteron moves and discuss the proton conduction mechanism in solid oxide.

【序】 固体酸化物中のプロトン移動は、固体中のイオン伝導メカニズムを理解する上でモデル系となる問題であり、燃料電池への応用の観点からも重要である。しかし、従来の電気伝導度測定は、多数のプロトンの運動を時間平均した情報しか与えず、ミクロスコピックなプロトンのダイナミクスを直接観測した例はない。このような固体イオニクスの根幹をなす問題を明らかにする上で、赤外超高速分光法はイオン伝導の分子レベルの理解を与える手法になると期待できる。

本研究では、タンタル酸カリウム (KTaO_3) 中のプロトン伝導に注目した。この物質はペロブスカイト構造をもち、ドーパされた水素 (重水素) は最も近い酸素と共有結合、次に近い酸素と水素結合をつくる (図 1)。プロトン移動は、①共有結合と水素結合の組み換え、②OH 基の回転が順次起こることによって生じると考えられている。とくに①の過程は OH 結合の切断を伴うため、活性化障壁が高く、律速段階になると考えられる。そこで KTaO_3 中の OD 伸縮モードに対して赤外ポンプ・プローブ分光を行い、その振動ダイナミクスを観測した。さらに赤外定常スペクトルの温度依存性を調べることで OH/OD モードに影響を与えるフォノンモードについても調べた。

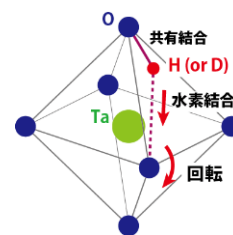


Fig. 1. Crystal structure of KTaO_3 .

【実験】 KTaO_3 結晶を 900°C の重水雰囲気中で 4 時間アニーリングし、重水素をドーパした。アニーリング後の結晶の赤外吸収スペクトルは Fig. 2(a) である (水素は試料に始めから含まれていたため処理は必要なかった)。

この試料を用いて赤外ポンプ・プローブ分光を行った。光源は Ti:Sa 再生増幅器 (800 nm,

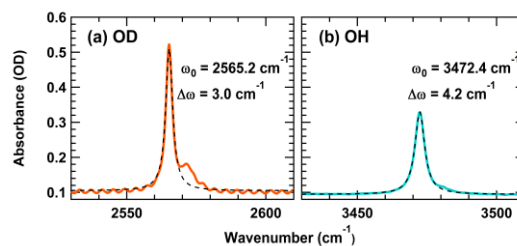


Fig. 2. Infrared absorption spectra of (a) OD and (b) OH modes at room temperature.

100 fs, 1 kHz, 1 mJ) の出力を、光パラメトリック増幅器でシグナル光、アイドラー光に分割し、両者の差周波発生をとったものを使用した。ポンプ光とプローブ光とが試料に入射する時間差 T に対して、ポンプ光を on/off しているときの各波長 ω におけるプローブ光の透過光強度をそれぞれ $I(\omega, T)$ 、 $I_0(\omega, T)$ とし、両者の比を測定することで、吸光度変化 $\Delta A(\omega, T) = -\log_{10}(I(\omega, T) / I_0(\omega, T))$ を求めた。さらに、OH/OD モードの赤外吸収スペクトルを 15 – 300 K の温度範囲で測定した。

【結果・考察】 観測されたポンプ・プローブ信号は Fig. 3(a)である。0-1 遷移のブリーチング振動が 2565 cm^{-1} に、1-2 遷移の励起状態吸収信号が 2473 cm^{-1} に観測された。両者の振動数の差は 92 cm^{-1} であり、非調和性は 3.6%であった。また、両信号の緩和時間はおよそ 200 ps と際立って長かった (Fig. 3(b))。これは KTaO_3 結晶中の OD 振動モードが、エネルギー的に他の吸収モードから孤立していることを示している。このように固体酸化物中の振動モードに対して、1-2 遷移を観測したのは本研究が初めてである。

つぎに OH/OD モードの赤外吸収スペクトルの温度依存性を示す (Fig. 4(a,b))。温度が下がるにつれて、周波数がブルーシフトし、線幅が細くなった。このピーク周波数の温度依存性を weak phonon coupling モデル[1]でフィッティングしたのが Fig. (4)c である。このフィッティングから、OH/OD モードと結合しているのは 150 cm^{-1} に周波数を持つ、O-Ta-O の変角振動モードであることが示唆された。プロトン移動のポテンシャル面や、プロトン伝導メカニズムについて得られた知見は発表当日述べる。

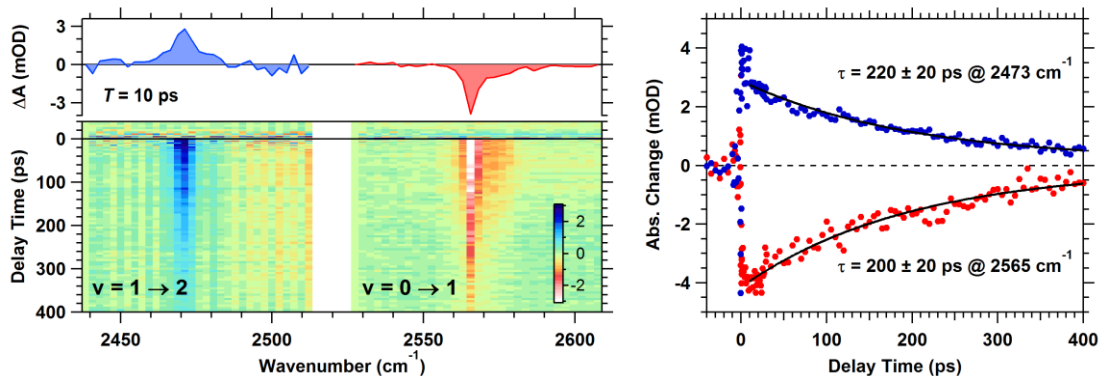


Fig. 3 (a) Two-dimensional map of the pump-probe signal of the OD mode in KTaO_3 . The bleaching signal of the $\nu = 0 \rightarrow 1$ transition and the induced absorption signal of $\nu = 1 \rightarrow 2$ transition are observed. Transient absorption spectrum at delay time $T = 10 \text{ ps}$ is shown in the upper part. (b) Time evolutions of the 0-1 bleaching signal at 2565 cm^{-1} (red) and the 1-2 excited state absorption at 2473 cm^{-1} (blue).

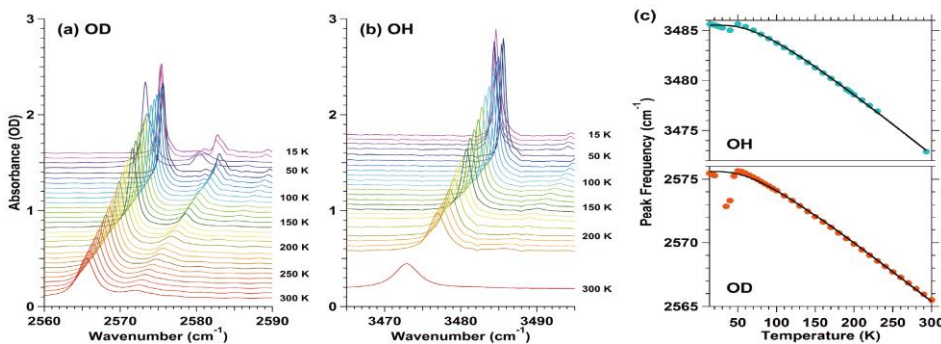


Fig. 4 IR absorption spectra of (a) OD and (b) OH modes in KTaO_3 at temperatures between 15 - 300 K. (c) Temperature dependences of peak frequencies for OH (upper) and OD (lower) modes. Black curves are the fittings based on the weak coupling phonon model [1].

【参考文献】

- [1] B. N. J. Persson and R. Ryberg, *Phys. Rev. B* **32**, 3586 (1985).
- [2] A. Sakurai, K. Ando, and S. Ashihara, (submitted).

キラルなペリレンジイミド(PDI)誘導体を用いた 円偏光発光有機EL素子の開発

¹茨城大院・理工, ²産総研

○金坂青葉¹, 村田享友¹, 溝黒登志子², 阿澄玲子², 山口央¹, 西川浩之¹

Development of circularly polarized organic light emitting diode using chiral perylenediimide derivatives

○Aoba Kanesaka¹, Ryosuke Murata¹, Toshiko Mizokuro², Reiko Azumi², Akira Yamaguchi¹,
Hiroyuki Nishikawa¹

¹ Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, Japan

² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST), Japan

【Abstract】 There is high interest in circularly polarized luminescence(CPL) and circularly polarized light source because of owing to its potential application of 3D display, future optical quantum information processing and communication and light for plant growth control. CPL emitting device composed of inorganic materials are reported as chiral light-emitting transistor or as spintronics device. CPL emitting device composed of organic materials have been proposed, though hardly reported. Due to utilize transistor structure or spin current, complex device structure is required at inorganic CPL emitting device. However, at organic CPL emitting device, CPL generated by chiral molecular, so device structure will be considerably simplified. In this presentation, we report that fabrication of organic light emitting device (OLED) composed of chiral peryenediimide (PDI) derivative as luminescent layer and its character.

【序】円偏光発光(CPL; circularly polarized luminescence)を発する光源は、3次元ディスプレイや次世代の情報通信技術への応用など様々な観点から、近年、注目を集めている。無機物からなる円偏光発光デバイスは、円偏光発光電界効果トランジスタ[1]や磁性半導体を用いたスピントロニクスデバイス[2]が報告されている。一方、有機物からなる円偏光発光デバイスは、提案はなされているものの、その報告例は極めて少ない。無機物からなるデバイスでは、発光部位にキラルな構造を誘起することが困難であるため、トランジスタ構造やスピン流を利用して円偏光を発生させるため複雑なデバイス構造を必要とする。一方、有機材料を用いた円偏光発光デバイスでは、発光分子にキラリティを導入し円偏光を発光させることが出来るため、無機デバイスより大幅に素子構造が簡素化できると考えられる。今回、我々は円偏光を発するキラルなペリレンジイミド(PDI; peryenediimide)誘導体である *R*-PhMe-PDI を発光層に用いた有機EL素子の作製とその特性評価を行ったので報告する。

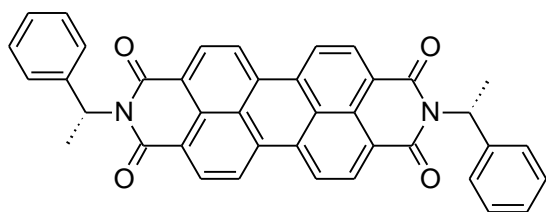


Fig.1 R-PhMe-PDI

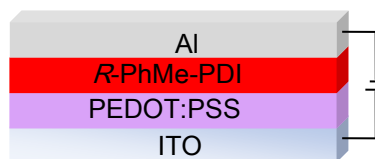


Fig.2 structure of EL device

【方法】 *R*-PhMe-PDI の合成は既報の合成法を参考に行った[3]。陽極には、イソプロピルアルコール、アセトンで洗浄し、UV-オゾン雰囲気下で表面を処理した ITO 基板を用いた。ITO 電極の上に、ホール注入層である PEDOT:PSS をスピコートで作製した後、*R*-PhMe-PDI を真空蒸着した。発光層にアルミニウムを真空蒸着し陰極とした(Fig.2)。

薄膜の特性を評価するために、ガラス基板に *R*-PhMe-PDI 真空蒸着した薄膜の吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定した。EL 素子としての特性を評価するために、作成した EL 素子の電流-電圧-輝度依存性、EL 発光スペクトルを測定した。

【結果・考察】

薄膜の最大吸収波長は 501 nm であった(Fig.3(b))。テトラヒドロフラン溶液中での最大吸収波長は 491 nm であることから(Fig.3(a))、吸収スペクトルは凝集することによって若干長波長側にシフトしている。薄膜の蛍光波長は 655 nm であり、溶液中の蛍光波長 537 nm と比較すると、大きく長波長側にシフトしていた(Fig.3. dotted lines)。また励起スペクトル、溶液の蛍光スペクトルでは確認された振動準位が、薄膜の蛍光スペクトルでは消失している。ストークスシフトは溶液中で 9 nm、薄膜で 154 nm であり、ストークスシフトが増大している。この薄膜の発光挙動は、光で励起された状態の分子が隣接した基底状態の分子と励起会合状態を形成し発光する、エキシマー発光だと考えられる。PDI やピレンなど剛直で平面性が高い構造で、蛍光を示す分子の多くは、固体にすることでエキシマー発光を示すことが知られている。

作製した素子に電圧を印加すると 10V の外部電圧を印加することでの 3.1 Cd/m² の発光を生じた。EL スペクトルのピークは 667 nm であり、スペクトルの形状も PL スペクトルと類似していることから(Fig.4)、EL もエキシマー発光であると考えられる。

当日は発光の円偏光挙動も併せて報告する予定である。

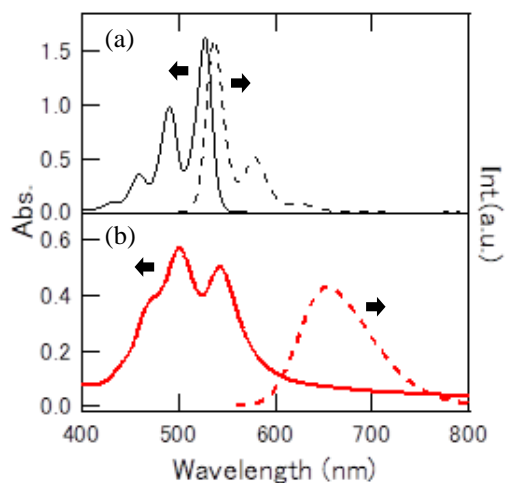


Fig.3 Visible absorption and diffuse reflectance spectra (solid line) and photoluminescence spectra (dotted line) of R-PhMePDI in (a) THF and (b) thin film

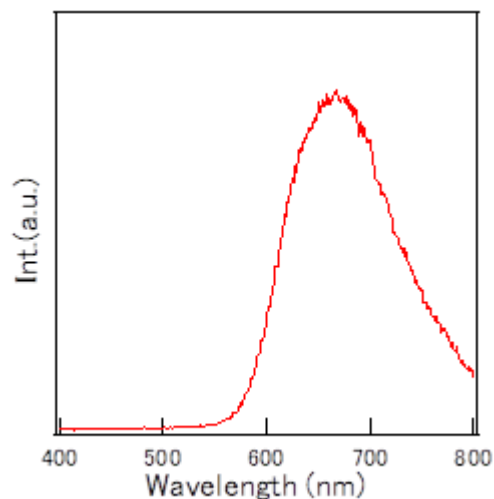


Fig.4 Electroluminescence spectra

【参考文献】

- [1] Zhang, Y. J. *et al. Science* **344**,6185, 725-728. (2014).
- [2] N. Nishizawa *et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **114**,8, 1783-1788. (2017).
- [3] Shang, Xiaobo, *et al. Advanced Materials*. **29**,21, 1605828 (2018).

ポリカーボネート薄膜の振動シュタルク効果に関する研究

早大先進理工

○吉中健, 古川行夫

Study on the vibrational Stark effect of polycarbonate thin films

○Ken Yoshinaka, Yukio Furukawa

Waseda University, Japan

【Abstract】 Vibrational Stark effect (VSE) on the infrared spectrum of a polycarbonate thin film has been studied. Voltage-induced infrared difference (VSE) spectra of a polycarbonate film were measured by the FT-IR difference spectrum method at 78 K. The VSE spectrum due to the C=O stretching mode was observed. The asymmetric C=O stretching infrared band was observed, and attributable to the overlap of the bands of two isomers around the O-CO bonds. The observed infrared band was decomposed into two bands, ν_1 (peak wavenumber, 1770–1779 cm^{-1}) and ν_2 (1778–1789 cm^{-1}); the observed VSE spectrum was decomposed into the 0th, 1st, 2nd derivative spectra of these two bands by the least-squares method. On the basis of the sums of deviation squared, the coefficients of the second derivative spectra were obtained. The absolute values of the change in electric dipole moment between vibrational ground and excited states ($|\Delta\mu|$) were determined to be 0.0502 and 0.0731 Df^{-1} for ν_1 and ν_2 , respectively.

【序】物質に外部電場をかけると、分子や官能基の配向、電子・振動エネルギー準位、遷移モーメントなどが変化する。振動エネルギー準位や遷移モーメントの変化に起因する赤外スペクトルの変化（吸光度で 10^{-3} 以下）は、振動シュタルク効果（vibrational Stark effect, VSE）と呼ばれており、赤外バンドごとの分子の局所的な電場応答を測定することが可能である。しかし、複数のバンドの重ね合わせで表されるバンドの VSE については、体系的な解析方法が確立されていないのが現状である。本研究では、エンジニアリングプラスチックとして広く利用されているポリカーボネート（Fig. 1）をサンプルとして、VSE を測定し、観測された C=O 伸縮赤外バンドの分割と VSE の解析に関して詳しく検討した。

【理論】電場印加時と無印加時の赤外スペクトルの差である電場差スペクトルすなわち VSE スペクトル $\Delta A(\tilde{\nu})$ は、次式のように、赤外スペクトル $A(\tilde{\nu})$ とその 1, 2 次微分スペクトルの線形結合で表される。

$$\Delta A(\tilde{\nu}) = (fF)^2 \left\{ A_x A(\tilde{\nu}) + \frac{B_x}{15hc} \tilde{\nu} \frac{d}{d\tilde{\nu}} \left(\frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \right) + \frac{C_x}{30h^2c^2} \tilde{\nu} \frac{d^2}{d\tilde{\nu}^2} \left(\frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \right) \right\} \quad (1)$$

ここで、 F は印加電場、 f は局所電場補正係数、 h はプランク定数、 c は光速である。CO 伸縮振動を 2 原子分子の振動と近似して、今回の実験配置では赤外光の電場ベクトルと印加電場ベクトルが垂直であることから、 C_x は、振動基底と第一励起状態間の双極子モーメント差の絶対値 $|\Delta\mu|$ と次式の関係にある[1]。

$$C_x = 3|\Delta\mu|^2 \quad (2)$$

【実験】 BaF₂ 基板上に Al を 5.5 nm 真空蒸着し、その上にポリカーボネートの薄膜（膜厚約 500 nm）をスピコートにより作製した。さらに Al を 5.5 nm 真空

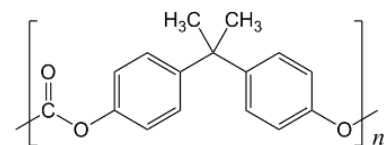


Fig. 1 Polycarbonate

蒸着し、測定用セルとした。このセルを真空クライオスタットに取り付けて、78 Kで、FT-IR分光計を用いて、差スペクトル法により $\Delta A(\nu)$ を測定した[1]。

【結果・考察】 ポリカーボネートの C=O 伸縮バンドの赤外スペクトルと VSE スペクトルをそれぞれ Fig. 2a と 2b に示した。赤外バンドは非対称であり、O-CO 結合まわりのコンホメーションが異なる 2 つの異性体の C=O 伸縮バンドの重なりと帰属されている[2, 3]。この報告を参考に、2 つのバンド（ガウスとローレンツの混合関数）、 ν_1 と ν_2 、に分割する方法を検討した。赤外スペクトルに関して ν_1 のピーク波数を $1770 \sim 1779 \text{ cm}^{-1}$ 、 ν_2 のピーク波数を $1778 \sim 1789 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で 1 cm^{-1} 毎に変化させて、バンド分割を行った。分割に伴う $1665 \sim 1865 \text{ cm}^{-1}$ 領域の残差の 2 乗和を Fig. 3a に示した。残差の 2 乗和は、白い領域で小さな値を示している。分割した 2 つのバンドの 1 次と 2 次微分スペクトルを計算し、最小 2 乗法により、VSE スペクトルを 0, 1, 2 次微分スペクトル成分に分けた。このときの残差の 2 乗和を Fig. 3b に示した。小さな値をもつ白い領域が 2 つあり、赤外バンド分割の残差の 2 乗和が小さくなる領域と異なっている。そこで、赤外と VSE スペクトルの残差の 2 乗和を規格化して、それらの和が最も小さい組み合わせを最適値とした。ピーク波数は、 1773 と 1782 cm^{-1} であった。この時の赤外と VSE スペクトルをそれぞれ Fig. 2a と 2b に破線で示した。 $F = 0, 2.0, 2.4, 2.8 \text{ MV/cm}$ のデータから求めた 2 次微分成分の係数から C_x を得た。式(2)を用いて、 1773 と 1782 cm^{-1} バンドの $|\Delta\mu|$ を計算すると、それぞれ 0.0502 と 0.0731 Df^{-1} となった。

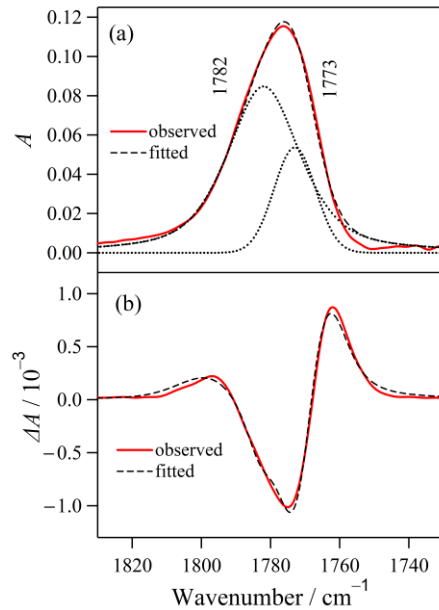


Fig. 2 (a) Infrared spectrum and (b) VSE spectrum of a polycarbonate film in the C=O stretching region.

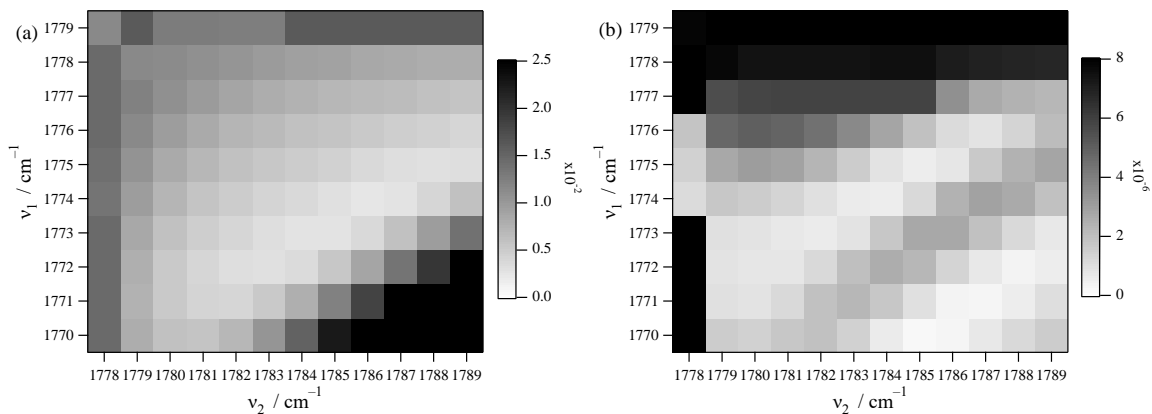


Fig. 3 Sums of deviation squared for (a) infrared band decomposition and (b) VSE spectrum fitting.

【引用文献】

- [1] K. Takashima and Y. Furukawa, *Vib. Spectrosc.* 78, 54 (2015).
- [2] J. Lu, Y. Wang and D. Shen, *Polym. J.* 32, 610 (2000).
- [3] N. Nagai, I. Nishiyama, and H. Ito, *Appl. Spectrosc.* 67, 1132 (2013).

4D07

加熱処理によるインドメタシン-シメチジン1:1混合物の分子間相互作用 変化の赤外分光法による解析

東京理大薬

○大塚裕太, 桑島 航, 島田洋輔, 後藤 了

Intermolecular interaction analysis on Indomethacin/cimetidine 1:1 mixture by infrared spectroscopy

○Yuta Otsuka, Wataru Kuwashima, Yosuke Shimada, Satoru Goto

Department of Pharmaceutical sciences, Tokyo University of Sciences, Japan

【Abstract】 This study investigated the effect of phase transformation on indomethacin (IMC), cimetidine (CIM) and their 1:1 metastable mixture used by IR spectra and multivariate analysis. The IMC form γ , CIM form A and IMC-CIM 1:1 mixture molar ratio samples were heated at 303-453 K for 5 min. The heated samples were investigated by Powder X-ray diffraction analysis and infrared spectroscopy. The PXRD patterns were suggested the IMC form γ , CIM form A and their 1:1 mixture samples phase transformed into IMC low crystallinity form γ , CIM amorphous and IMC-CIM 1:1 complex samples, respectively. IR spectroscopic analysis combination with singular value decomposition (SVD) suggested the polymorphic transformations of their samples. The principal components shown the process of phase transformation of IMC-CIM 1:1 mixture samples. The vibrational spectroscopy suggested the hydrogen bonding between imidazole groups of CIM and carbonyl group of IMC was one of important factors on their molecular interactions.

Abstract in English (ca. 150 words).

【序】

医薬品の溶解性は生物学的利用能を左右する重要な物理化学特性の1つである。インドメタシン(IMC)-シメチジン(CIM) 1:1混合物は加熱処理によって異分子間での相互作用が形成され非晶質化し、水への溶解性が向上することが報告されている。[1] また、非晶質状態を利用した化学的安定性が低いことが知られており[2]、分子間相互作用や熱安定性が非晶質品質管理に重要となる。主薬の水への溶解性が医薬品候補化合物の可否につながる重要な因子となるため、異分子間の相互作用解析法の開発が求められる。IMC-CIM加熱混合物は低結晶性であるため、粉末X線回折法などの結晶解析での評価は難しい。本研究では、同加熱混合物における相互作用の解析を目的とし、赤外分光法および情報工学的手法を組み合わせることによって評価した。

【方法】

IMC form γ , CIM form A および物質量比 IMC:CIM=1:1 (ICmix)からなる物理混合物の試料各 103mg を 303 K から 463 K まで 5 分間加熱し、室温にて放冷した。加熱した試料を KBr 粉末と混合粉碎し、粉末 X 線回折装置(RINT 2000, Rigaku, Co., Tokyo, Japan)によって測定した。また混合粉碎物を直径 13.05mm および圧力 20.0 MPa にて圧縮成形し、窒素ガス雰囲気下、波数範囲 400 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} にて赤外分光計(Nicolet is5, Thermo Fisher Sci., U.S.A)にてスペクトルを測定した。

【結果と考察】

加熱された IMC form γ , CIM form A および ICmix の結晶性を PXRD 回折パターンに

より結晶性を評価した。加熱された IMC form γ 試料は各回折各における回折強度が低下し、部分的な非晶質化が示された。加熱後の CIM および ICmix 試料では、ハローパターンとなった。CIM form A および物理混合物から非晶質状態に転移したことが示された。

加熱された試料の IR スペクトルの評価にて分子間相互作用を調査した。IMC form γ は加熱による部分非晶質化によって 1736 cm^{-1} に C=O 結合由来の新たなピークが生じた。CIM form A は加熱による非晶質化によって C \equiv N 結合由来のピークが 2176 cm^{-1} から 2161 cm^{-1} にシフトした。より詳細な非晶質化評価のために、それぞれの 1 次微分 IR スペクトル行列を説明変数に特異値分解(SVD)によって各パラメーターを算出した。算出された残差平方和と試料の化学的構成から主成分数を 2 とみなした。非晶質化温度を、加熱温度と算出されたスコア値のロジスティック曲線近似によって推定した。曲線近似から算出した非晶質化温度は IMC, CIM および ICmix においてそれぞれ、 473.9 K , 415.1 K および 383.5 K となった。IMC form γ および CIM form A はそれぞれ報告されている融点と一致した。[3] また、ICmix 試料では IMC および CIM の融点よりも低くなったことが示された。構築された SVD モデルの特異ベクトルによって、各試料の非晶質化に伴う IR スペクトルのシフトを評価した。その結果、CIM form A での分子内水素結合および IMC form γ における分子間水素結合が加熱によって変化していることが示唆された。加熱して放熱された ICmix 試料は、物理混合状態よりも CIM と IMC の分子間に新たな水素結合ネットワークを形成し非晶質状態になることが熱力学的に安定であることが考えられた。

[1] Lim, A. W., Löbmann, K., Grohgan, H., Rades, T., Chieng, N. (2016) Journal of Pharmacy and Pharmacology, 68(1), 36-45.

[2] 川上 亘作 (2016) ファルマシア 52(5), 402-406.

[3] Shimada, Y., Goto, S., Uchiro, H., Hirabayashi, H., Yamaguchi, K., Hirota, K., Terada, H. (2013) Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 102, 590-596.

メカニカル結晶の緩和現象

¹九大先導研○五島健太¹, 谷文都¹

Relaxation of photo-mechanical crystals

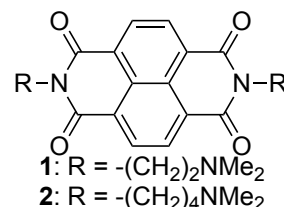
○Kenta Goto¹, Fumito Tani¹¹ Institute for Materials Chemistry and Engineering (IMCE), Kyushu University, Japan

【Abstract】 We prepared a new class of photo-actuators: The photomechanical properties can be switched by structural phase transition. Upon irradiation of the light ($\lambda = 370$ nm), the crystal **2** quickly showed photo-mechanical response with a narrow displacement, however, when heated, the crystal **2-H** responded slowly in back and forth mechanical motion. The phase transition of **2** was clearly found to be transformation of the molecular alignment from orthogonally stacking fashion (*H*-aggregate) to parallel stacking (*J*-aggregate) of the molecule. The spin system structures of irradiated crystals are also different between before and after phase transition. While crystals of **2** have two spin systems, crystals of **2-H** showed a high symmetrical spin system structure. The relaxation of spin species was evaluated by using stretched-exponential function. Crystals of **2** were found to be broad distribution including multiple relaxations. Contrary to this, crystals of **2-H** have a narrow distribution with being close to a single relaxation.

【序】

我々は光化学反応によりラジカルを生じる芳香族ジイミド類の機械的応答に位置づけられる新しい光メカニカル効果を見いだした。側鎖にアルキルアミン部位を有するナフタレンジイミド **1** は、固体状態で光照射によりラジカル種の生成に伴う色調変化を示す。**1** およびそれら誘導体の結晶は光による機械的応答を示す。**1** のラジカルアニオン種間の静電反発、ラジカルアニオンおよび混合原子価積層体の形成に伴う結晶中での分子の再配列が屈曲に関係していると考えられる¹⁾。

今回、側鎖アルキル基の炭素数を4つにした化合物 **2** が相転移を生じ、高次構造の変化を起こすことが分かった。結晶中で **2** は分子と分子が交互に交差した積層構造を形成するが、転移後(**2-H**)には平行に積層した構造へと変化する。この配列の違いのためか、光照射による機械的応答は転移前後で異なった挙動を示す。**2** の結晶は光照射によりすみやかに光照射方向に屈曲して応答を示すのに対して、転移後 **2-H** の結晶は光照射方向へと屈曲後、逆方向に屈曲する。その応答は非常に緩やかである。応答の速さに関して、薄膜での UV-Vis-NearIR スペクトルの速度論的解析はこれを支持した。光照射時のスピン構造および緩和について精査した。ESR の結果を中心に報告する。

**【実験】**

アセトニトリルからの再結晶により化合物 **2** の結晶を得た。転移温度は 105°C であった。 120°C にて熱処理したものを **2-H** として測定に用いた。ERR は Bruker ELEXSYS E500 分光器にて記録した(X band, 100 kHz mod.)。水銀ランプに 370 nm のバンドパスフィルターを通して光源に用いた。

【結果・考察】

化合物 **2** の結晶は 105 °C にて構造相転移を生じる。結晶中、**2** は分子と分子が交互に交差した積層構造を形成するが、転移後(**2-H**)には平行に積層した構造へと変化する。CPMAS ^{13}C NMR から転移後は高い対称性を有していることが分かった。光照射による応答も異なる。前者は速やかに屈曲運動をするのに対して、後者は秒から分オーダーの緩やかな運動であった。

光メカニカル結晶の緩和について調べるため ESR の測定を行なった。Fig. 1a) は光照射後のスペクトルである。転移前 **2** の低温相のスピンの構造は 2 種存在する。そのうち一方が $g_{\perp} = 2.0040$, $g_{\parallel} = 2.0018$, FWHM = 0.059 mT のスピン種、もう一

方は $g_{zz} = 2.0044$, $g_{yy} = 2.0030$, $g_{xx} = 2.0018$, FWHM = 0.030 mT のスピン種であり、それぞれが 1:0.25 の割合で存在する。転移後 **2-H** では大きく異なる。そのスピン構造は $g_{\perp} = 2.0043$, $g_{\parallel} = 2.0022$, FWHM = 0.058 mT と対称性が高くなっていることが分かった。

次に、大気下および嫌気下で **2**, **2-H** の結晶に光照射を 30 分行ったのち、ESR シグナルの減衰を記録した(Fig. 1b)。得られた減衰曲線は stretched-exponential 関数にて解析した。規格化した強度(I/I_0)は次のように現せられる。 $I/I_0 = \exp[-(t/\tau_0)^{\beta}]$ 。ここで τ_0 は有効緩和時間、 β は 0 から 1 の間の指数である。低温相 **2** の β は大気下および嫌気下で 0.59~0.61 であったのに対して、高温相 **2-H** の β は 0.83 から 0.92 の間であった。またその有効緩和時間 4 倍強であった。すなわち **2** は広い分布をもった多成分の緩和過程を有しているのに対して、**2-H** は非常に狭い分布で単緩和に近いことが分かった。この長い緩和時間に対応して、**2-H** の結晶は非常に緩やかな応答を示す。

今回の研究を通して、緩和過程は機械的応答を評価するのに重要な因子であることが分かった。このような機械的応答の評価は、結晶の巨視的応答と分子レベルのシグナルとの結びつけを理解する上で手がかりになるのではないかと思われる。

【参考文献】

[1] Y. Matsunaga, K. Goto, K. Kubono, K. Sako, T. Shinmyozu, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 7309.

(謝辞) ESR の測定は分子科学研究所の中村敏和先生、浅田瑞枝先生にご協力いただきました。お礼申し上げます。

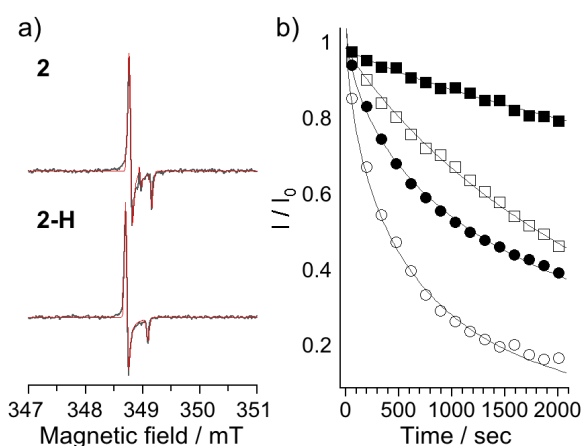


Figure 1. a) The X-band solid state ESR spectra of **2** (top) and **2-H** (bottom) after photo irradiation ($\lambda = 370$ nm, 34 sec). Spectra were recorded at an anaerobic condition. Red traces represent the simulated spectra. b) Decay of ESR signal intensity of **2** and **2-H** at an ambient (**2**: \circ ; **2-H**: \square) and an anaerobic condition (**2**: \bullet ; **2-H**: \blacksquare), respectively. The lines were drawn by curve fitting based on stretched-exponential function.