

構造化学研究室（古川研究室）

研究レビュー

(1) ^{13}C -NMR を用いた、アルカノールピペラジン水溶液と CO_2 の反応機構の研究

図 1 に示したアルカノールピペラジン水溶液が CO_2 気体を吸収する際に生成する化学種の時間変化を ^{13}C -NMR を用いて測定した。2 級アミンでもカルバメートは生成しないか、ほとんど生成しなかった。3, 4 位置換体では立体障害がほとんどないので、カルバメートが生成しない原因は置換基の電子的効果といえる。 CO_2 吸収の初期速度は pK_a に依存せず、ほぼ一定の値を示し

(図 2), 一般的なアミン吸収液と異なる挙動を示した。 CO_2 飽和吸収液を 93°C で加熱放散し、放散前後の化学種を ^{13}C -NMR を用いて測定した。放散率 ΔI は pK_a が小さくなるとともに大きくなり (図 3), アミン吸収液の一般的な挙動を示した。

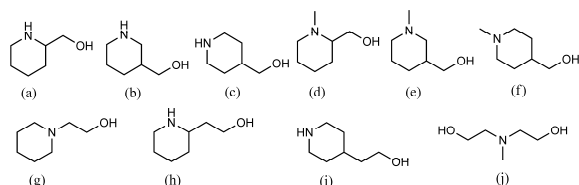


図 1 アミンの化学構造式: (a) 2-HM-PD; (b) 3-HM-PD; (c) 4-HM-PD; (d) 2-HM-1-M-PD; (e) 3-HM-1-M-PD; (f) 4-HM-1-M-PD; (g) 1-HE-PD; (h) 2-HE-PD; (i) 4-HE-PD; (j) MDEA.

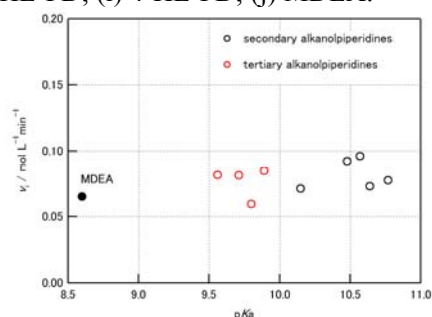


図 2 CO_2 吸収初期速度と pK_a の関係。

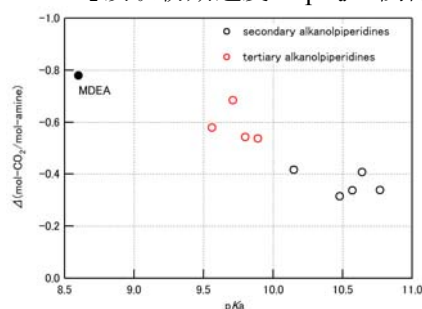


図 3 CO_2 放散と pK_a の関係。

[2. *Energy Procedia*, **114**, 1765–1771 (2017).]

(2) ステップ走査 FT-IR 分光計を用いたマイクロ秒時間分解赤外分光法を用いた P3HT:PCBM 混合膜の光誘起ダイナミクスの研究

高分子太陽電池の代表的な材料である位置規則性 P3HT:PCBM 混合膜に、Nd:YAG レーザーの 532 nm パルス光 (繰返し周波数 10 Hz , パルス幅 $4\text{--}6\text{ ns}$, パルスエネルギー 0.38 mJ/cm^2) を照射した時と未照射時の強度スペクトルを、ステップ走査方式の FT-IR 分光計で $10\text{ }\mu\text{s}$ の時間間隔で測定した。 78 K で測定した光誘起吸光度 ΔA を図 4 に示した。複雑なスペクトル波形が観測されているが、照射により P3HT 鎖上に生成した正ポーラロン (正キャリア) の幅広い電子遷移と振動遷移の干渉に由来する。

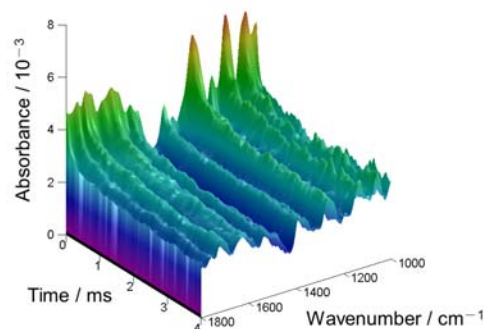


図 4 時間分解赤外スペクトル。

図 5 に、 1260 cm^{-1} バンドの面積強度を時間に対してプロットした。正キャリアは 2 次反応で再結合すると考えられるので、観測データを、最小 2 乗法により、2 次反応の積分反応式に回帰させたところ、遅い 2 次反応と速い 2 次反応の和に回帰することができた。正と負のキャリア再結合は界面で起こるので、P3HT:PCBM 混合膜中には、2 種類の界面が存在すると考えられる。

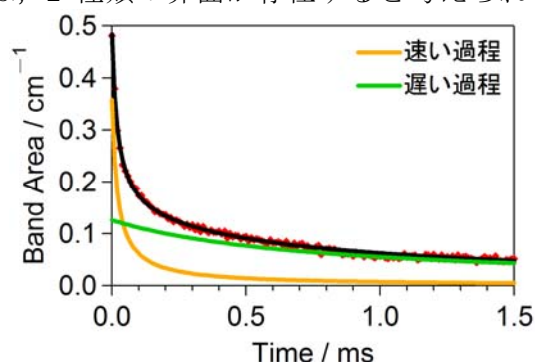


図 5 1260 cm^{-1} バンド強度の時間変化。

研究業績

● 原著論文

1. "Voltage-Induced Infrared Absorption from a Spin-Cast Thin Film of Ferroelectric Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE))"
K. Takashima and Y. Furukawa, *Anal. Sci.*, **33**(1), 59–64 (2017).
2. "¹³C-NMR of Acid Dissociation Constant (pK_a) Effects on the CO₂ Absorption and Regeneration of Aqueous Alkanolpiperidine"
Y. Furukawa, H. Koriki, D. Shuto, H. Sato, and Y. Yamanaka, *Energy Procedia*, **114**, 1765–1771 (2017).
3. "Experimental Evaluation of Temperature and Concentration Effects on Heat of Dissociation of CO₂-Loaded MEA Solution in Strippers"
T. Nakagaki, R. Yamabe, Y. Furukawa, H. Sato, and Y. Yamanaka, *Energy Procedia*, **114**, 1910–1918 (2017).

● 総説, 単行本, プロシーディングスなど

1. 「高分子半導体・誘電体の電圧誘起赤外スペクトル」
古川行夫, 高嶋健二, 山本潤, 磯田隼人
分光研究, **66**(3), 79–88 (2017).
2. 「ラマン分光による高分子デバイスにおけるキャリアの直接観測」
古川行夫
応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会会誌, **28**(3), 147–150 (2017).

● 招待・依頼講演

1. "Raman Spectroscopy of Polymer and Perovskite Solar Cells"
Y. Furukawa, Y. Iwasawa, and K. Nakada
Plenary lecture, 3th Padjadjaran International Physics Symposium 2017 (PIPS2017), Holiday-Inn Hotel, Bandung, Indosesia, November 14 & 15, 2017.

● 国内学会発表

1. 狭バンドギャップ高分子 PCPDTBT 薄膜のラマンスペクトル
岩沢康宏, 小嶋萌, 古川行夫
第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (パシフィコ横浜, 横浜, 2017 年 3 月)
2. エシエル回折格子を用いた高分解能ラマン顕微鏡による有機薄膜太陽電池の P3HT:ICBA 層の温度測定

丸山薫平, 古川行夫, 川端宏信, 中村昭仁, 吉沼由香, 山城敏広, 筒井哲夫
平成 29 年度日本分光学会年次講演会 (早稲田大学西早稲田キャンパス, 東京, 2017 年 5 月)

3. ステップ走査 FT-IR 分光計を用いた P3HT:PCBM 混合膜の時間分解光誘起赤外吸収測定
沖範彰, 古川行夫
平成 29 年度日本分光学会年次講演会 (早稲田大学西早稲田キャンパス, 東京, 2017 年 5 月)
4. ポリカーボネート薄膜の ATR-IR スペクトル
吉中健, 古川行夫
平成 29 年度日本分光学会年次講演会 (早稲田大学西早稲田キャンパス, 東京, 2017 年 5 月)
5. 顕微ラマン分光法による P3HT イオン液体トランジスターのキャリアイメージング
和田義史, 榎田一平, 山本潤, 古川行夫
平成 29 年度日本分光学会年次講演会 (早稲田大学西早稲田キャンパス, 東京, 2017 年 5 月)
6. 可視・近赤外およびラマン分光法を用いた PCPDTBT のキャリア解析
今井菜月, 榎田一平, 古川行夫
第 78 回応用物理学会秋季講演会 (福岡国際会議場, 福岡, 2017 年 9 月)
7. ラマン分光法による PCPDTBT:PC₇₁BM 混合膜の気体アニール効果の解析
岩沢康宏, 小嶋萌, 古川行夫
第 78 回応用物理学会秋季講演会 (福岡国際会議場, 福岡, 2017 年 9 月)
8. アルカノールアミン水溶液の CO₂ 吸収・放散過程の反応平衡の解析
和田桜子, 板垣晴菜, 古川行夫, 佐藤裕, 荒川純
化学工学会第 49 回秋季大会 (名古屋大学東山キャンパス, 名古屋, 2017 年 9 月)

● 国際学会発表

1. "Femtosecond Time-Resolved Near-IR Inverse Raman Spectroscopy and Its Application to Carrier Dynamics in Poly(3-hexylthiophene) Thin Films"
T. Takaya, I. Enokida, Y. Furukawa, and K. Iwata
Time Resolved Vibrational Spectroscopy Meeting 2017, Churchill College, Cambridge, UK, July 16–21, 2017.
2. "Voltage-induced infrared spectra from semiconducting, dielectric, and ferroelectric polymers"

Y. Furukawa, Y. Matsuda, and K. Takashima
International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-9),
Victoria, BC, Canada, June 11–16, 2017.

3. "Determination of the Crystalline Fraction of PCPDTBT in PCPDTBT:PC₇₁BM Bulk Heterojunction Films by Raman Spectroscopy"
Y. Iwasawa, M. Kojima, and Y. Furukawa
International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-9),
Victoria, BC, Canada, June 11–16, 2017.
4. "Study on Carriers of PBTTT-C16 Generated in Ionic-Liquid-Gated Transistors Using Raman Spectroscopy and Electrochemical Method"
I. Enokida and Y. Furukawa
International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-9),
Victoria, BC, Canada, June 11–16, 2017.
5. "Temperature Dependence of the Raman Spectrum of Lead Bromide Perovskite Crystal CH₃NH₃PbBr₃"
K. Nakada, Y. Furukawa, Y. Matsumoto, Y. Shimoi, T. Yamanari, and K. Yamada
Fifth Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy (TISRS 2017),
National Chiayi University, Chiayi, Taiwan, June 27 and 28, 2017.

● 受賞

1. 山本 潤, 博士学位賞, 2017年3月
2. 高嶋 健二, 博士学位賞, 2017年3月
3. 磯田 隼人, 博士学位賞, 2017年3月
4. I. Enokida, 9th International Conference of Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-9) Poster Presentation Honourable Mention, June, 2017.
5. 和田桜子, 化学工学会第49回秋季大会環境部会最優秀学生発表賞, 2017年9月

● 研究助成

1. 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 次世代材料評価基盤技術開発 (旧, 次世代グリーン・イノベーション評価基盤技術開発) 「有機 EL 材料の評価基盤技術開発」
2. 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 戦略的省エネルギー技術革新プログラム 「次世代省エネルギー型 CO₂ 回収技術の実用化研究」