光応答性部位の協奏による高いイオン伝導度スイッチング材料の開発

Investigation of high ion conductivity switching material by concerted effect of light-responsive units

北陸先端大 [1]，○青木 健太郎 [1]，長尾 祐樹 [1]

JAIST [1],○Kentaro Aoki[1], Yuki Nagao[2]

E-mail: aokik@jaist.ac.jp

イオン伝導のオン・オフを自在に制御するイオン伝導度スイッチング材料は、その可逆性や応答性を利用したメモリやセンサーとしての活用が期待され、電磁場・温度・光など様々な外場刺激に対するスイッチングが研究されている[1]。特に、空間・エネルギー分解能や高速性などの点で有利な光を用いた光誘起イオン伝導度スイッチングは近年目覚ましい進展が見られる分野であり、主に単一の光応答性部位の異性化を用いた伝導経路形成[2]や伝導キャリアの注入[3]によるイオン伝導度スイッチングが検討されている。しかしながら、イオン伝導度のオン・オフ比は電子伝導のスイッチング素子であるトランジスタの性能（>10^6）には遠く及ばない。本研究では、複数の光応答性部位を同時に光異性化させ、さらにこれらを協奏的に作用させることで高いイオン伝導度スイッチングの実現を狙った。

まず、構造変化（アゾ基、**Figure 1**(i)）と pK_a 変化（*o*-ニトロベンズアルデヒド部位、**Figure 1**(ii)）を誘起する光応答性部位を隣接して導入した配位子を設計、合成した。この配位子を Fe^{III} イオンと反応させることで **Figure 1** に示す**錯体 1** を合成し、光照射前の構造を 100 K における単結晶 X 線回折測定から同定した。**錯体 1** の紫外可視分光測定および密度汎関数理論計算の結果から、アゾ基と *o*-ニトロベンズアルデヒド部位がそれぞれ 470 nm と 340 nm で光異性化することを確認した。この結果を基に**錯体 1** の光照射前後のプロトン伝導度変化を検討したところ、2 つの光応答性部位のいずれか片方を異性化させた際のイオン伝導度のオン・オフ比は 10^2 程度と比較的小さい一方、両方を同時に異性化させることで 10^5 という室温における最も高いオン・オフ比を可逆的に示すことを見出し、光応答性部位の協奏的効果を実証した（**Figure 2**）。

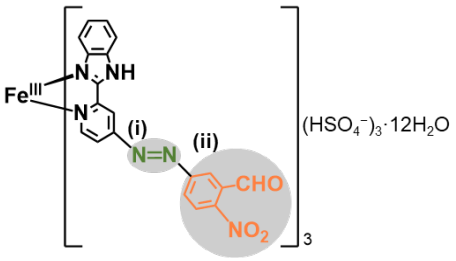

Figure 1. Chemical structure of **Complex 1**.

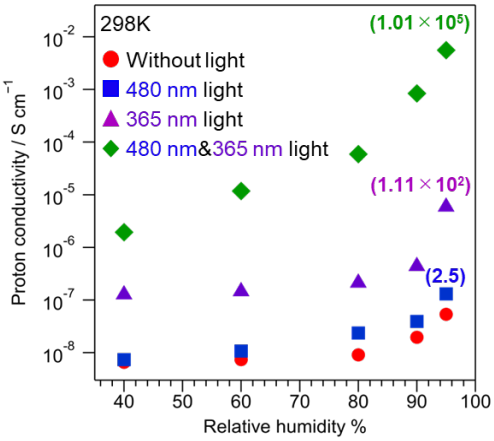

Figure 2. Proton conductivity of **Complex 1** with or without light irradiation at 298 K. The values in parentheses denote the on/off ratios at 95% relative humidity.

Reference [1] F. Xiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc. Au*, **2**, 1043, 2022. [2] 例えば K. Müller *et al.*, *Adv. Mater.*, **30**, 1706551, 2018. [3] 例えば S. S. Nagarkar *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 4976, 2017.

© 2023年 応用物理学会