

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2016

課題番号：16K13986

研究課題名(和文)光-電子アクティブ イオン液体の開発

研究課題名(英文)Development of light-electron active ionic liquids

研究代表者

小林 由佳 (Kobayashi, Yuka)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：80334316

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：光および電場に応答する機能を有するイオン液体を新規に合成した。まず、光応答性のアゾベンゼンユニットを組み込んだイオン液体を開発し、紫外・可視光照射下でtrans/cis体の異性化が室温条件で起きることを確認した。次に、双極性イオンを用いたイオン液体を開発することにより、直流電流を導通することに成功した。さらに、マイクロリットルオーダーの小スケールにおいても精密にイオン液体の電気伝導度測定が可能なシリコン基板を開発した。

研究成果の概要(英文)：Novel ionic liquid materials, which are responsive for an electric field and light, have been developed. First, light-responsive ionic liquid with an azobenzene unit was synthesized, and then confirmed to carry out a transformation reaction between trans-form to cis-form under irradiation of light in ultraviolet and visible regions. We also succeeded to develop electric-field responsive ionic liquid, which possibly conducts direct current. Furthermore, a novel Si-substrate has been developed, which is able to evaluate electrical conductivity of electric-field responsive ionic liquid accurately even for using a small quantity of the sample with micron litter order.

研究分野：物性化学

キーワード：イオン液体 光異性化 電気伝導性

1. 研究開始当初の背景

(1) イオン液体は、室温付近で熔融状態にある塩物質の総称であり、高化学的安定性、低揮発性のメリットに加え、電気化学的に特異な効果を示す電解質であることが知られている。故に近年、特に有機デバイスの分野で新展開を迎えており、期待が高まっている物質群である。そこで、もしもイオン液体がただの電解質でなく、光や電場に応答するような新たな機能を併せ持つことができれば、これまでにない高い機能を発現する有機デバイスの創製に繋がる可能性がある。

(2) イオン液体は現在においては、単なる熔融塩であり、極めて小さなイオン伝導度を示すものは存在するが、電子機能を有するものは存在しない。それ故、電子機能を付与することができたとしても、それを精密に評価する手段も測定方法も存在しない。これは、新規物質を創製すると同時並行で進めていかなければならない重要な課題である。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、イオン液体に光や電場に応答する新機能を付与する新物質の開発を目的とした。ここではこれまでにない分子設計を施し、新しい物質開発の道を切り拓く必要がある。まずは、光に応答する部位と電子活性を促す部位に分けて設計することとした。光に応答する部位としては、一般的な光応答物質の設計に用いられるアゾベンゼンユニットを導入することとした。これをイオン液体に導入した例や、その光異性に関する前例は存在しない。その次に、電子活性を付与する設計を施した。我々はこれまでに、テトラチアフルバレンに酸性官能基を導入し、第一級アミンとの塩を形成する際に自発的に酸化反応が進み、絶縁体に伝導キャリアを発生する新現象を見出している。ここで得られるのは、粉末結晶性の半導体であり、ホールキャリアに加えて、塩を構成する一次元または二次元水素結合ネットワーク内にプロトンキャリアを発生する。最近では、この原理を適用して、室温で 13 S/cm を発現する高伝導性の有機金属を合成することに成功している。この現象の鍵を握るのは、キャリア発生を担うテトラチアルバレンが、イオン性官能基の導入および塩形成により双極性イオン (Zwitterion) 状態となることである。そこで、適切なカウンターイオンを選択することにより、これを保持することができれば、

電子活性イオン液体の合成が可能になるものと考えた。この設計指針に沿って、まずは、アゾベンゼンユニットに水素結合官能基を導入した新分子を設計、合成した。

(2) 光/電子アクティブイオン液体の電子機能評価、具体的には、電気伝導度の 4 端子測定および、光伝導度の測定を高精度に行える基板の設計および作成を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 新規のイオン液体を合成するため、官能基変換を可能にする部位を有するアゾベンゼンを用いて、カップリング反応によりアルキルエーテル鎖を導入した。さらに、アミノ基に変換した後に種々のプレンステッド酸との塩へと誘導した。

(2) 絶縁性シリコン基板にエッジングを施して新規のイオン液体専用基板を作製した。また、電気特性評価にはカンタムデザイン社の PPMS-9 を使用した。

4. 研究成果

(1) -1

光機能発現の鍵として導入したアゾベンゼンユニットにイオン液体化を促すポリオキシメチレン基および、第一級アミンを導入した新分子を設計し、合成を行った。そののちに、塩酸、硫酸、酢酸、臭酸、 HBF_4 など、多数のプレンステッド酸と 1 対 1 の塩を調整した。(図 1) その結果、硫酸塩において、室温条件で熔融塩 (イオン液体) であることが明らかとなった。これは、濃赤紫色の液体状である。

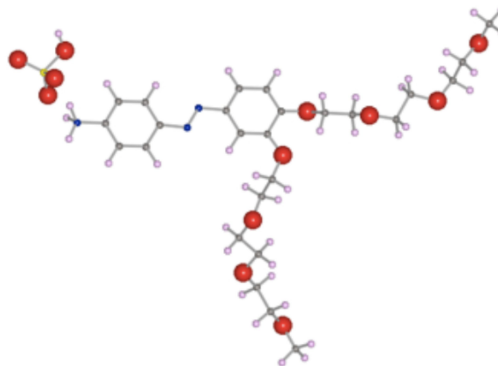


図 1 本研究で開発された光アクティブイオン液体の分子構造
密度汎関数法 (B3LYP/cc-pVTZ) による最適化構造

このイオン液体の可視紫外吸収スペクトルを室温条件で測定したところ、アゾベンゼンユニット単体では *trans* 体由来の吸収のみが確認されたが、硫酸塩へと誘導したイオン液体の場合には、530 nm 付近に吸収極大を有する *cis* 体由来の吸収帯が確認された。(図2) これは、塩へと誘導したことにより、電子状態が大きく変化し、*trans/cis* 体間での異性化の活性化障壁が下がったものと考えられる。そこで、これを詳細に検討するために理論計算を行った。その結果、*cis*

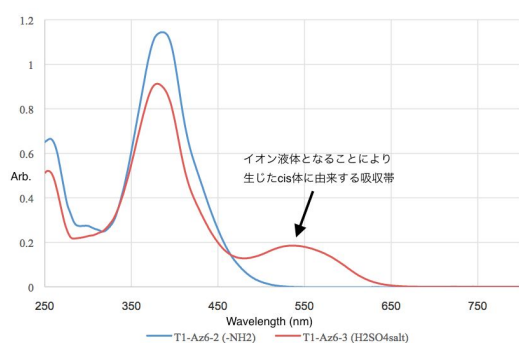


図2 アゾベンゼンユニットを有する第一級アミンとその硫酸塩(イオン液体)の紫外可視吸収スペクトル

体では塩が解離した状態の方がエネルギー的に 4 kcal/mol ほど安定であり、そのエネルギーの利得があるために、*cis* 体の存在確率が向上する可能性が示唆された。イオン液体に誘導したことによる物質の電子的な影響は前例がなく、新しい発見に繋がる新奇な現象を見出した。

さらに、キセノン光源を用いた光照射後には、*cis* 体の存在比が増加していることが確認された。このことから、この分子は初めての光応答性イオン液体であることが明らかとなった。(論文投稿準備中)

1) -2

次に、電子活性部位を有するイオン液体を合成するために、Zwitterion 構造を有するテトラシアフルバレンジカルボン酸ラジカルを新規に設計、合成した。この物質自体は赤褐色粉末固体であり、電子スピン共鳴装置を用いた分子スピンの検出において、極めて局在性の高いラジカル分子であることが明らかとなった。更にこの分子を様々なアミンと塩へと誘導することにより、室温条件で溶融

塩となる複数の組み合わせを見出すことができた。その内の一つに、イオン液体のカウンター分子としてよく知られるメチルイミダゾールが挙げられる。このテトラシアフルバレンジカルボン酸メチルイミダゾール塩はやはり赤褐色のやや粘度のある液体であり、この 100 μ L を後述するイオン液体専用基板に充填し、大気中、室温条件における電気伝導度測定を行った。ここでは直流電流を流しているため、イオン伝導ではなく、電子伝導性を評価している。

その結果、 4×10^{-5} S/cm の電気伝導度が確

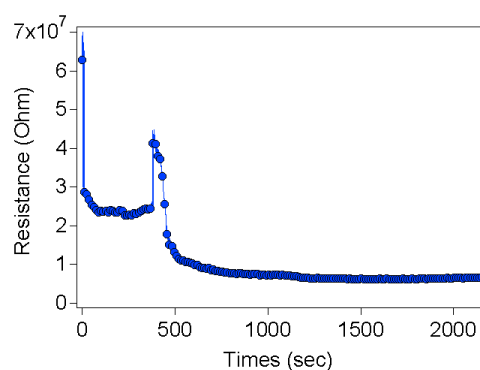


図3 電子アクティブイオン液体の室温、大気下における電気抵抗測定(後述の基板を使用)

認された。この実験は、2200 秒間について行われたが、最初の 500 秒あたりまでは抵抗が急激に下がり、それ以降は安定に導通が取れており、電気抵抗の大幅な変化は確認されなかった(図4参照)。このことから、キャリアはイオンではなく、電子であることが明らかとなった。現時点で、電気伝導性の絶対値に向上の余地はあるものの、初の電子伝導性イオン液体の合成に成功したと言える。(論文投稿準備中)

(2) イオン液体の電気抵抗および光応答性の有無を確認するために、専用の基板を設計した。ここでは、貴重なサンプルを大量に使用するのではなく、少量でも精密に電気特性が評価できるものであることが望ましい。そこで、100 μ L 程度のサンプル量で測定が可能なサイズを絶縁性シリコン基板内に円筒状にエッチングして、サンプルをそこに充填する構造とした。さらに、4 端子測定を可能とするため、円筒の両端には電流端子となる金薄膜を蒸着し、中央には 2 点電圧端子となる金薄膜を配置した。(図3) この基板を用いることにより、再現性よく、かつ、定量的に

電気伝導度を見積もることが可能になった。

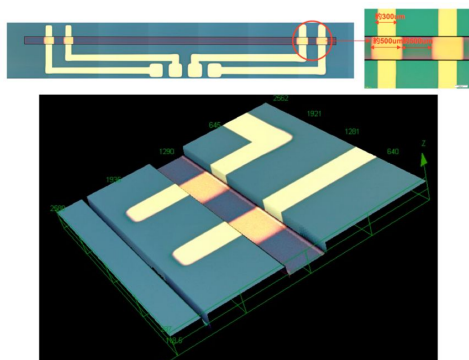


図4 光/電子アクティブイオン液体の電子特性を評価するために本研究で開発された基板:(上)全体図 (下)エッチングにより加工された溝の様子.金蒸着は側面にも存在する構造となっている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

1. Y. Kobayashi, T. Takeshi, S. Satoshi, Y. Matsushita,
“Design of single-component pure organic metal”
8th International Conference on Molecular Electronics, Paris, France
2017年8月22日～26日
2. Y. Kobayashi, T. Takeshi, S. Satoshi, Y. Matsushita,
“Carrier generation and electronic properties of single-component pure organic metal”
13th International Conference on Materials Chemistry (MC-13), Liverpool, UK
2017年7月10日～13日
3. Y. Kobayashi, J. R. Vaney, T. Mori, Y. Matsushita, T. Terauchi,
“Thermoelectric properties of single-component pure organic metals: optimization of carrier concentration and mobility”
European Materials Research Society SPRING 17, Strasbourg, France
2017年5月23日～26日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

小林 由佳(KOBAYASHI, Yuka)
国立研究開発法人 物質・材料研究機構・
機能性材料研究拠点・主幹研究員
研究者番号：80334316

(2)研究分担者

寺内 毅(TERAUCHI, Takeshi)
国立大学法人 東北大学・理学研究科・
助教
研究者番号：40519758