

国立台湾大学・ベルン大学への滞在

- 1 分子コンダクタンスと界面電子移動 -

工学研究科 物質科学部門 助教 田原 弘宣
(派遣期間：平成24年12月15日～平成25年 2月28日)

今回、台湾の国立台湾大学の理学部化学部門の陳俊顯教授と、スイスのベルン大学の化学・生命化学部門の Thomas Wandlowski 教授の2研究室を訪問した。走査トンネル顕微鏡を用いた一分子伝導度測定の手法についての情報収集と、酸化還元活性イオン液体の電気化学特性について研究を行ってきたので、概要を説明する。

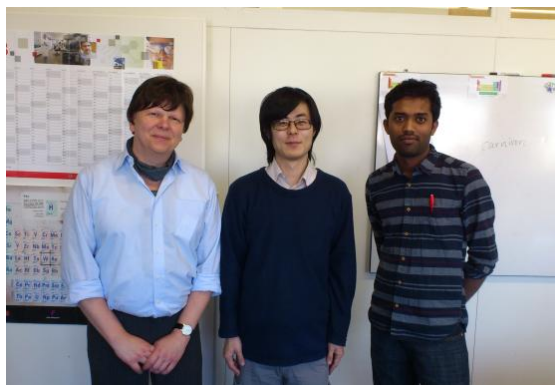
1. 滞在研究機関の紹介

国立台湾大学は旧帝大の一つであり、台湾の学術研究を牽引している世界的に見ても権威のある大学である。レンガ造りの古い建造物は九州大学の古い建造物を想起させ、現在でも日本とは深い関係にある。陳俊顯研究室では、原子間力顕微鏡、走査プローブ顕微鏡の機器が合わせて5台が稼働し、さらに真空蒸着器や電気化学測定機器類も充実しており、1分子コンダクタンスや界面電子移動のメカニズムの解明について精力的な研究を展開している。

ベルン大学は、スイスの首都にある大学であり、古い街並みの中の静かな場所にキャンパスを構えている。研究室に割り当てられている部屋は数が多く、空間的余裕をもって研究を行うことが出来る。Th. Wandlowski 研究室では、電気化学測定機器類が充実しており、質の高い研究が展開されている。とりわけ、1分子コンダクタンスを測定するための走査プローブ顕微鏡の電流制御・検出系（ポテンシオスタットとアンプ）を自作し、世界最高精度の測定を行っている。



国立台湾大学 陳研究室メンバーの写真、右が筆者、その隣が陳教授、背景は化学科の建物。



ベルン大学 Th. Wandlowski 研究室、左が Wandlowski 教授、中央が筆者、右が研究協力者の大学院生。

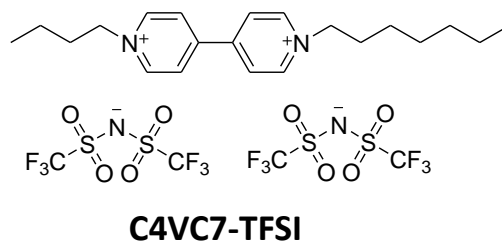
2. 研究内容と成果

イオン液体とは、常温で液体のイオン性化合物の総称である。従来の有機溶剤は揮発性や可燃性といった問題を抱えており、使用の際には安全性に関して常に気を配らなくてはならない。しかし、イオン液体は不揮発性で難燃性の液体であるため、環境負荷を低減させるグリーンケミストリーの溶剤として注目を集めている。我々は、イオン液体の安定性に着目し、電子デバイスへの展開として、可逆な酸化還元活性イオン液体であるビオロゲンイオン液体に着目した（右図の構造式）。

ビオロゲンの1分子コンダクタンスはこれまでに報告はあるものの、我々が用いている対アニオンを持つビオロゲンのコンダクタンスの報告は無かった。そこで、我々と同じ対アニオンを持つ1分子コンダクタンス測定用のビオロゲンを

合成し、1分子コンダクタンスを測定した。その結果、我々のビオロゲンの酸化状態におけるコンダクタンスについて、既存のビオロゲンのコンダクタンスに近い値が得られ、電子伝導に対アニオン依存性が無いことが確認できた。

さらに、我々のビオロゲンイオン液体の電気化学特性を明らかにすべく、温度可変での電気化学測定を実施したところ、固体から液体への相変化の温度（ $\sim 15^\circ\text{C}$ ）で興味深い電流応答の変化を観測した。これは、イオンの拡散速度の大きな変化に由来しているものと考えられる。今後、詳しい物性の解明には電極界面での電子移動反応の速さと物質輸送の双方のパラメータを考慮した解析を行う必要がある。



室温状態



加熱時(60°C)

Figure 1. Structure of viologen type ionic liquid and the photo image in room temperature (left) and 60°C (right).

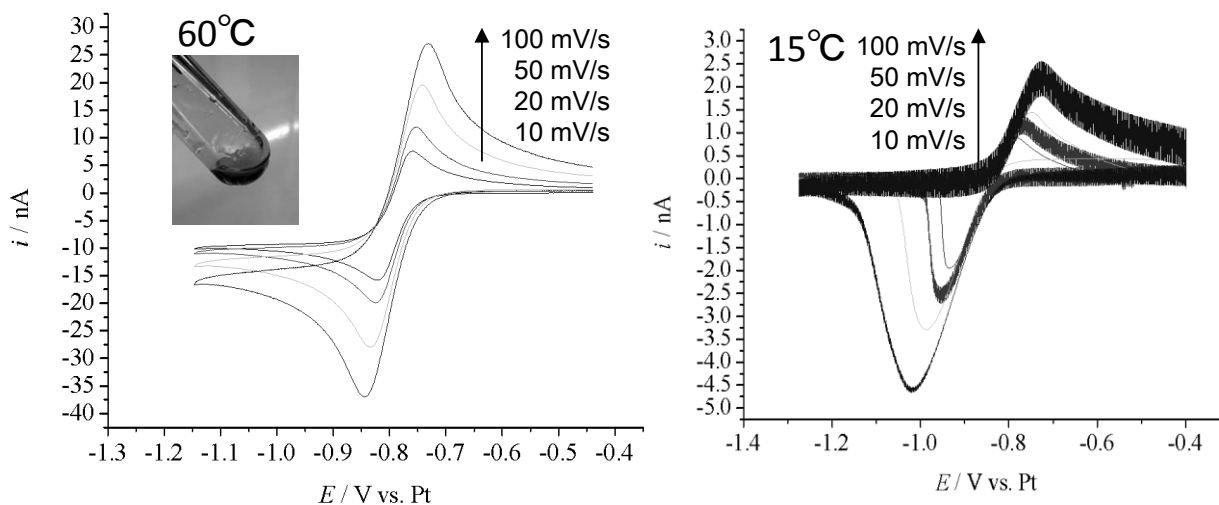


Figure 2. Electrochemical measurements (cyclic voltammogram) of the viologen type ionic liquid.

English Abstract: Ionic liquids (ILs) are molten salts at around room temperature, which possess chemical, thermal, electrochemical stabilities, low vapor pressure, and flame resistance, traditional organic compounds do not have. Therefore ILs are expected to apply to some applications such a green solvents, electrolyte, lubricant and reaction field for organic and inorganic synthesis. We have synthesized viologens with low melting point as redox active ILs although m.p. is above room temperature. For the purpose of this staying in National Taiwan University and Bern University, we investigated the basic properties of viologen type ionic liquid (see Figure 1) by the electrochemical measurements. Electrochemical measurements were carried out in the setup (see Figure 3). Figure 2 shows the cyclic voltammogram of our IL of pure C4VC7-TFSI at 60 and 15 °C on gold microelectrode. The CV at 60 °C is symmetrical line shape, on the other hand, the line shape at 15 °C is asymmetrical. This is attributed to the phase change from liquid to solid and/or deposition of viologen cation radical. Further investigation will be carried out for illuminating the electron transfer reaction mechanisms of C4VC7-TFSI based on the structure of crystalline phase (Figure 4) because the voltammograms is very complicated to analyze and divide the contributions to an electron transportation.

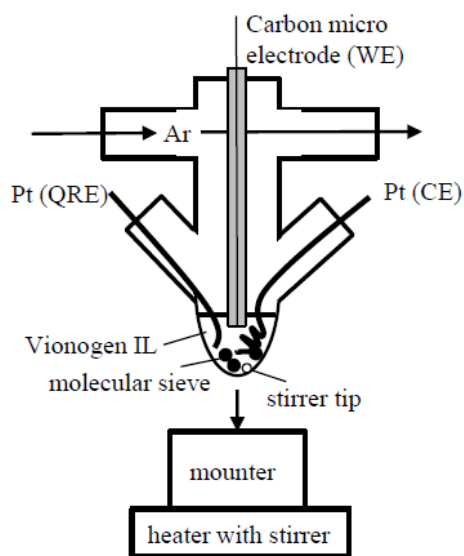


Figure 3 Set up of the temperature dependent electrochemical measurement.

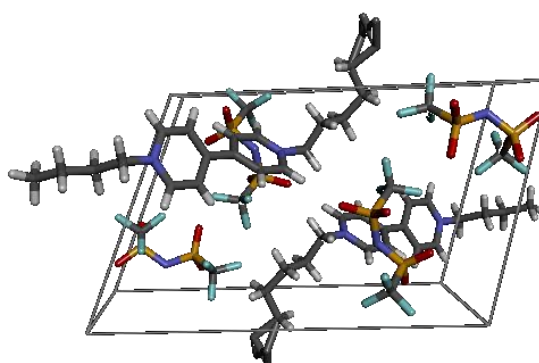


Figure 4 The crystal structure of C4VC7-TFSI.

3. 今後の展望と感想

酸化還元活性なイオン液体の研究は世界的に見ても例が少なく、特に室温で液体状態をとるものに関しては種類が極めて限られる。よって、未だに室温で液状を保つ酸化還元活性イオン液体の分子設計を模索する域を脱しないのが現状である。しかし、電子デバイスへ用いるためには基礎物性を明らかにせねばならず、室温よりも融点が高くても、熔融状態での物性の評価は大きな価値がある。今後は、ビオロゲンの低融点化を進める一方で、熔融状態の物性解明に向けて、共同研究を推進していきたい。