

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550206

研究課題名(和文) イオン液体修飾電極を利用した機能性電極の構築

研究課題名(英文) Development of functional electrodes using ionic liquid-modified substrates

研究代表者

猪股 智彦 (Inomata, Tomohiko)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40397493

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：末端二重結合を有する4級アンモニウム型イオン液体を金電極上へ修飾し、イオン液体間の立体反発・静電反発により生じた空間に酸素活性化が可能な鉄複核錯体を固定化した。続いて、末端二重結合間をGrubbs触媒によるオレフィンメタセシス反応により架橋させ、より強固に鉄複核錯体をイオン液体層の中に固定化した。回転リングディスク電極による酸素活性化反応に関わる反応電子数の解析では、測定結果から得られたKoutecky-Levichプロットから $n = 3.8$ と見積もられた。これは末端を架橋したイオン液体中での鉄複核錯体の酸素活性化反応では、酸素の4電子還元反応が支配的であることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：A quaternary ammonium-type ionic liquid with terminal olefins was synthesized and its self-assembled monolayer was prepared. The obtained ionic liquid-modified electrode had spaces due to steric and electrostatic repulsions among the ionic liquid units on the electrode. Then, a diiron complex, which was able to activate O_2 molecule, was introduced into the spaces on the electrode. Finally, terminal olefins were cross-linked by the olefin metathesis reaction with Grubbs reagent. The diiron complex was strongly immobilized in the ionic liquid layer. From the measurements by a rotating ring-disk electrode, the number of electrons during the O_2 reduction was $n = 3.8$, indicating that the 4-electron reduction process was dominant.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：イオン液体 修飾電極 酸素活性化 4電子還元 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

次世代のエネルギー源として注目されている燃料電池は、その実用化に向けた研究が盛んに行われている。燃料電池の広範な普及のためには現在空気極側で用いられている白金触媒を廉価でかつ大量消費が可能な材料・化合物に置換する必要がある。我々はこれまでに、空気極で行われる反応である酸素の4電子還元を触媒することのできる電極として、生体内で酸素を活性化できる酵素の活性中心を模倣した鉄複核錯体を用いた修飾電極を用い、室温・水中で酸素の活性化が可能な電極材料を開発した(図1)。しかし単純に電極に修飾された鉄複核錯体は、電極修飾に伴いその酸化還元挙動を著しく変化させ、酸素活性化の過電圧が上昇し、回転リングディスク電極による酸素活性化に関わる反応電子数の測定では、 $n = 2.2$ 電子に止まり、2電子還元反応が主反応であることが示唆された。

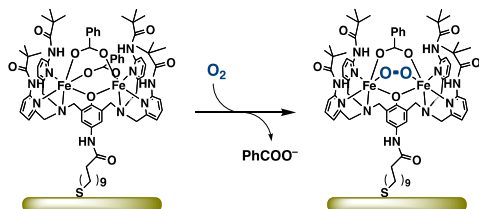


図1 酸素捕捉能を有する複核鉄錯体を用いた修飾電極。この修飾電極は室温・水溶液中において可逆的に酸素を吸脱着及び活性化することができる。

そこで平成 21 年度に採択された科学研究費補助金(若手 B, 課題番号 21750191)による研究において、この鉄複核錯体を均一系に近い状態、つまり錯体本来の性質をあまり変化させることなく電極上に修飾する方法として、イオン液体を修飾した電極を用いることを提案した(図2)。我々は電解質であり溶媒ともなるイオン液体を電極上に修飾し、そこに目的の鉄複核錯体を導入することで、鉄複核錯体を電極に直接結合させることなく均一系に近い状態で電極表面に固定化することが可能になると考えた。従来のイオン液体修飾電極と異なり、4級ホスホニウム型イオン液体修飾電極では、嵩高く packing しにくい4級ホスホニウム型イオン液体間に外来性の分子をトラップすることが可能となる。従って、静電的な相互作用でしか外来性分子

をトラップできない4級イミダゾリウム型イオン液体修飾電極と異なり、電極上に様々な化合物を導入することが可能である。

実際に得られた鉄複核錯体を固定化したイオン液体修飾電極を用いて、その電気化学的な性質を調べたところ、導入された鉄複核錯体は大きな酸化還元電位の変化を伴わず、均一溶液中に近い状態で電極上に固定できることが示唆された。更に酸素活性化反応に関して、回転リングディスク電極による反応電子数の評価では、反応電子数は $n = 3.2$ となり、2電子還元反応と4電子還元反応が混在した酸素活性化反応が進行していることが判明した(図2)。

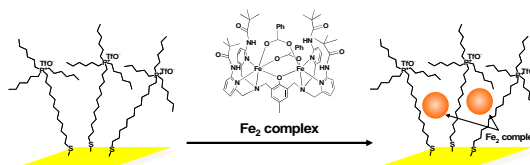


図2 イオン液体修飾電極を用いた鉄複核錯体固定化電極の模式図。末端にジスルフィドを有する4級ホスホニウム型イオン液体を金電極上に修飾し、その内部空間へ鉄複核錯体をトラップさせることで目的の電極を構築する。

2. 研究の目的

4級ホスホニウム型イオン液体修飾電極を用いることで、鉄複核錯体の安定化および部分的ではあるが4電子還元による酸素活性化に成功した。一方で安定化に関しては、錯体の性質は保存されるものの直接錯体を修飾した自己組織化単分子膜に比べると不安定であることも判明した。

そこで本申請では、様々な化合物を導入することが可能で、かつ導入された金属錯体の安定性を制御可能な新しいイオン液体修飾電極の構築を目的とした。末端に架橋基を有する4級アンモニウム型イオン液体修飾電極を用い、鉄複核錯体の導入後に末端架橋基間の相互架橋によるトラップされた鉄複核錯体の更なる安定化を目指した。これによりトラップした錯体を安定化すると共に、酸素活性化能の向上を試みた。

3. 研究の方法

本研究で構築したイオン液体修飾電極およびそれを利用した鉄複核錯体の固定化に関する模式図を図3に示す。この錯体は、以前に4級ホスホニウム型イオン液体修飾電極を用いて固定化した錯体と同一のものである。今回は電極修飾用のイオン液体として、

末端二重結合を有するジスルフィド含有 4 級アンモニウム型イオン液体を新規に合成し、それを金電極上に修飾する。このイオン液体は packing しにくく、また高いアルキル鎖の影響により、金電極上には疎らに修飾されると考えられる。続いて、金電極上に修飾されたイオン液体間の隙間に鉄複核錯体を導入する。その後、イオン液体の末端二重結合間を Grubbs 触媒 (2nd generation) によるオレフィンメタセシス反応を後に相互架橋することで、鉄複核錯体をイオン液体内部により強固に固定化する。作製した電極に関して、末端二重結合間の相互架橋の影響を表面赤外分光法および各種電気化学測定法により評価する。

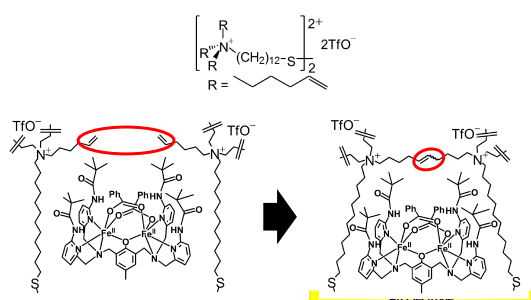


図 3 末端二重結合を有する 4 級アンモニウム型イオン液体修飾電極に固定化された鉄複核錯体とオレフィンメタセシス反応による末端二重結合間の相互架橋の模式図。イオン液体間の隙間にトラップされた鉄複核錯体はより強固に固定化される。

4. 研究成果

末端二重結合を有する 4 級アンモニウム型イオン液体の金電極への修飾、そのイオン液体間の隙間への鉄複核錯体の導入に関しては、それぞれ高感度反射赤外分光法 (IR-RAS) および電解質水溶液中におけるサイクリックボルタンメトリー測定 (CV) により確認した。

続いて、鉄複核錯体が固定化されたイオン液体修飾金電極を Grubbs 触媒を含む CH_2Cl_2 溶液に浸漬し、オレフィンメタセシス反応によりイオン液体の末端二重結合間を相互架橋させた。メタセシス反応の進行は IR-RAS 測定によりモニターした。

架橋前の電極における鉄複核錯体の被覆率は $2.5 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ 、架橋後の被覆率は $1.9 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ となった。これは相互架橋によりイオン液体間の空間が縮小したため、一部の鉄複核錯体がイオン液体間から追い出されたためと考えられる。架橋前後における修飾電極の室温・水中における CV 測定の結果を図 4 に示したが、鉄複核錯体は架橋前後でほぼ同じ酸化還元挙動を示し、メタセシス反応による架橋の有無が固定化された鉄

複核錯体の電気化学的性質に大きな影響を及ぼしていないことが判明した。

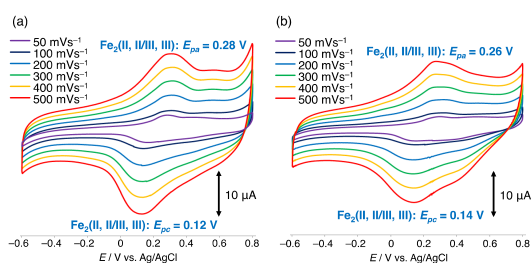


図 4 末端二重結合を有する 4 級アンモニウム型イオン液体間に固定化された鉄複核錯体の CV。(a)メタセシス反応による架橋前。(b)メタセシス反応による架橋後。両者の酸化還元挙動はほとんど変わらない。

続いて、飽和酸素条件下におけるイオン液体修飾電極に固定化された鉄複核錯体の酸化還元挙動を観測したところ、架橋の有無に関わらず、酸素の還元反応に伴う触媒電流が観測された。bare の金電極やイオン液体のみを修飾した金電極では、鉄複核錯体の場合よりも酸素活性化に大きな過電圧を要したため、この触媒電流は鉄複核錯体由来のものと考えられる。

更に回転リングディスク電極のディスク電極部位に上記と同様の方法でイオン液体修飾電極を作製し、そこへ鉄複核錯体を固定化した。この電極を用い、末端二重結合の架橋前後で酸素活性化に関わる反応電子数などの程度変化するかを測定した。図 5 は上記の回転リングディスク電極により得られた測定結果を基に作製された Koutecky-Levich プロットである。架橋前では酸素還元反応に関わる電子数は $n = 3.1$ であり、2 電子還元と 4 電子還元が混在する結果であった。これは以前に我々が作製した末端架橋基を持たない 4 級ホスホニウム型イオン液体修飾電極を用いて固定化した鉄複核錯体 (図 2) による結果とほぼ同様であった。一方、架橋後の電極を用いた場合の酸素活性化に関わる反応電子数は $n = 3.8$ となり、4 電子還元反応が支配的となる結果となった。この結果は、架橋することで同じ錯体でも酸素活性化反応をより効率的に起こすことが出来ることを示している。つまり電極上でどのような状態で分子を固定化するかによって、その分子の本来持っている性質を上手く引き出すことが可能となることを示唆した結果である。

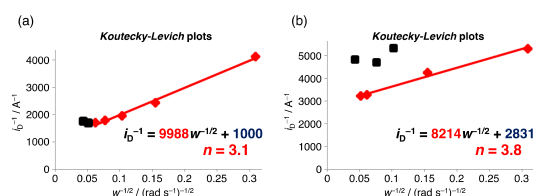


図 5 オレフィンメタセシス反応による末端二重結合の (a)架橋前と (b)架橋後の回転リン

グーディスク電極測定により得られた Koutecky-Levich プロット。回転数の上昇に伴い系全体の反応速度が極端に低下したため () 解析には回転数の低い部分のデータを使用した ()。

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7件)

猪股智彦, 小澤智宏, 増田秀樹, 健康・環境センサーの開発, ケミカルエンジニアリング, **2011**, 57, 43-45 (査読無)。

T. Inomata, H. Eguchi, Y. Funahashi, T. Ozawa, Adsorption Behavior of Microbes on a QCM Chip Modified with an Artificial Siderophore-Fe³⁺ Complex, H. Masuda, *Langmuir*, **2012**, 28, 1611-1617 (査読有)。
T. Aoki, Y. Wasada-Tsutsui, T. Inomata, T. Ozawa, Y. Funahashi, H. Masuda, A Ternary Ruthenium(II) 2,2':6',2''-Terpyridine Complex Having Intramolecular π - π Stacking Interaction with Ancillary Benzyl Groups of the Mixed Ligand, *J. Chem. Chem. Eng.*, **2012**, 6, 363-367 (査読有)。

Asdim, K. Ichinose, T. Inomata, H. Masuda, T. Yoshida, Aggregation behavior of differently substituted Ru(II)-complex dyes as sensitizers for electrodeposited ZnO solar cells. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2012**, 242, 67-71 (査読有)。

T. Inomata, K. Yamamoto, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, Characterization and Application of Ru²⁺ Complex with Square-Planar Quadridentate Ligand Containing Arylamines for Dye-Sensitized Solar Cells. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2013**, 52, 01AD07-1-5 (査読有)。

Z. Zhang, T. Suwabe, M. Ishikawa, Y. Funahashi, T. Inomata, T. Ozawa, H. Masuda, Highly Selective Binding of Nitric Oxide by Co^{III} and Fe^{III} Complexes, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 4470-4478 (査読有)。

T. Kitagawa, T. Inomata, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda A Phosphonium-Type Ionic Liquid-Modified Au Electrode: A New Platform for Entrapping Functional Molecules on Substrate Surfaces, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 10184-10186 (査読有)。

[学会発表](計22件)

山脇大輝, 平由美子, 澤木琢, 猪股智彦, 船橋靖博, 小澤智宏, 増田秀樹, 金属フタロシアニン錯体内包ゼオライトを用いた高感度 VOC センサーの開発, ナノ学会第9回大会, 2011/6/2-4, 北海道大学。

村瀬貴範, 棚橋宏仁, 江口弘, 猪股智彦, 船橋靖博, 小澤智宏, 増田秀樹, 人工シ

デロフォア修飾基板を素子とした高感度微生物センサーの開発, ナノ学会第9回大会, 2011/6/2-4, 北海道大学。

猪股智彦, 北川竜也, 船橋靖博, 小澤智宏, 増田秀樹, イオン液体修飾電極を利用した鉄複核錯体による酸素の4電子還元反応 □ ナノ学会第9回大会, 2011/6/2-4, 北海道大学。

T. Inomata, T. Kitagawa, Y. Hayashi, K. Shinozaki, T. Ozawa, Y. Funahashi, H. Masuda, Electrocatalytic Reduction of O₂ by Diiron Complexes Immobilized in an Ionic Liquid-modified Au Electrode, 錯体化学第61回討論会, 2011/9/17-19, 岡山理科大学。
近藤浩司, 塩塚理仁, 迫克也, 猪股智彦, 増田秀樹, 金基板上に配列可能なチオール基を有するルテニウム(II)ポリピリジル錯体の合成と物性, 錯体化学第61回討論会, 2011/9/17-19, 岡山理科大学。

山本浩輔, 猪股智彦, 和佐田祐子, 船橋靖博, 小澤智宏, 増田秀樹, アリルアミン部位を有する4座配位を用いた Ru 錯体による色素増感太陽電池, 錯体化学第61回討論会, 2011/9/17-19, 岡山理科大学。
伊藤純, 猪股智彦, 船橋靖博, 小澤智宏, 増田秀樹, 人工シデロフォア修飾プローブを用いた微生物細胞表面解析技術の開発 □, 錯体化学第61回討論会, 2011/9/17-19, 岡山理科大学。

猪股智彦, 金属錯体色素中心とした色素増感太陽電池のための色素材料開発, 第7回高機能ナノ材料研究会, 2011/10/11, 名古屋工業大学。

猪股智彦, 生体由来分子を応用した微生物センシング, 第7回高機能ナノ材料研究会, 2011/10/11, 名古屋工業大学。

山本浩輔, 猪股智彦, 和佐田祐子, 船橋靖博, 小澤智宏, 増田秀樹, ジアリルアミン部位を有するルテニウム錯体色素の開発とその DSSC 特性, 第42回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2011/11/5-6, 信州大学。

山脇大輝, 平由美子, 澤木琢, 猪股智彦, 船橋靖博, 小澤智宏, 増田秀樹, 金属錯体内包ゼオライトの疎水化による高感度 VOC センサーの開発, 第42回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2011/11/5-6, 信州大学。

猪股智彦, 人工シデロフォア~微生物による鉄摂取機構の解析から微生物センシングまで, 名古屋工業大学-自然科学研究機構合同講演会 第4回講演会, 2012/1/22, 岡崎。

T. Murase, H. Tanabashi, H. Eguchi, T. Inomata, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, Development of a high sensitive microorganism sensor using an artificial siderophore-modified Au substrate, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for

Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2012)□, 2012/3/4-8, Chubu University.

J. Ito, Y. Kume, T. Inomata, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, Development of microbial cell surface observation system using an artificial siderophore-modified probe, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2012)□, 2012/3/4-8, Chubu University.

Y. Kawai, T. Inomata, Y. Wasada-Tsutsui, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, Development of new catechol-containing Ru(II) complex for dye-sensitized solar cell, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2012)□, 2012/3/4-8, Chubu University.

K. Yamamoto, T. Inomata, Y. Wasada-Tsutsui, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, Development of dye-sensitized solar cell with a quadridentate ligand containing two arylamine units, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2012)□, 2012/3/4-8, Chubu University.

H. Yamawaki, T. Sawaki, Y. Taira, T. Inomata, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, High sensitive detection of VOCs using a zeolite-based organic-inorganic hybrid compound, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2012)□, 2012/3/4-8, Chubu University.

西野隼平, 北川竜也, 猪股智彦, 小澤智宏, 船橋靖博, 増田秀樹, 末端架橋を利用した機能性錯体のイオン液体修飾電極への固定化, 錯体化学会第 62 回討論会, 2012/9/21-23 日, 富山大学.

J. Nishino, T. Kitagawa, T. Inomata, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, A self-assembled monolayer of an ionic liquid with terminal olefins encapsulating diiron complexes for O₂-activation, 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2013), 2013/1/28-2013/2/1, Nagoya University.

西野隼平, 北川竜也, 猪股智彦, 船橋靖博, 小澤智宏, 増田秀樹, 末端二重結合を有するイオン液体修飾電極への鉄複核錯体の固定化と酸素活性化, 日本化学会第 93 春季年会, 2013/3/22-25, 立命館大学.

②① 西野隼平, 北川竜也, 猪股智彦, 船橋靖

博, 小澤智宏, 増田秀樹, 末端二重結合を有するイオン液体修飾電極上に固定化した鉄複核錯体による酸素活性化, 錯体化学会第 63 回討論会□, 2013/11/2-5, 琉球大学.

②② 西野隼平, 北川竜也, 猪股智彦, 小澤智宏, 増田秀樹, 末端架橋基を有するイオン液体修飾基板への鉄複核錯体の固定と酸素活性化, 日本化学会第 93 春季年会, 2014/3/27-30, 名古屋大学.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 8 件)

名称: 金属錯体内包ゼオライトの疎水化方法およびそれによって得られたセンサー

発明者: 猪股智彦, 山脇大輝, 増田秀樹

権利者: 名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-181036

出願年月日: 2011/8/23

国内外の別: 国内

名称: 単核系金属錯体を有効成分とする酸化触媒およびその利用

発明者: 増田秀樹, 小澤智宏, 船橋靖博, 猪股智彦, 神谷美貴

権利者: 名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-183184

出願年月日: 2011/8/25

国内外の別: 国内

名称: 金属錯体触媒を用いたニトリル化合物の水和方法

発明者: 増田秀樹, 小澤智宏, 船橋靖博, 猪股智彦, 和田昂

権利者: 名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-193415

出願年月日: 2011/9/6

国内外の別: 国内

名称: 光増感剤

発明者: 増田秀樹, 小澤智宏, 船橋靖博, 猪股智彦, 川合佑弥

権利者: 名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-005831

出願年月日: 2012/1/16

国内外の別: 国内

名称: 光増感剤

発明者: 増田秀樹, 小澤智宏, 船橋靖博, 猪股智彦, 山本浩輔

権利者: 名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-083440

出願年月日：2012/4/2
国内外の別：国内

名称：光増感剤およびこれを用いた光起電力素子
発明者：増田秀樹，小澤智宏，船橋靖博，猪股智彦，川合佑弥
権利者：名古屋工業大学
種類：特許
番号：特願 2012-131506
出願年月日：2012/6/11
国内外の別：国内

名称：光増感剤およびこれを用いた光起電力素子
発明者：増田秀樹，小澤智宏，船橋靖博，猪股智彦，川合佑弥
権利者：名古屋工業大学
種類：特許
番号：特願 2012-247970
出願年月日：2012/11/12
国内外の別：国内

名称：光増感剤およびこれを用いた光起電力素子
発明者：増田秀樹，小澤智宏，船橋靖博，猪股智彦，川合佑弥
権利者：名古屋工業大学
種類：特許
番号：特願 2013-057491
出願年月日：2013/3/21
国内外の別：国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.ach.nitech.ac.jp/~inorg/masuda/Japanese/>

6．研究組織

(1)研究代表者

猪股 智彦（Inomata, Tomohiko）
名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：4 0 3 9 7 4 9 3

(2)研究分担者

なし

研究者番号：
なし