

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007 年度～2009 年度

課題番号：19550127

研究課題名（和文）超臨界二酸化炭素中での導電性高分子薄膜の合成と性質

研究課題名（英文）syntheses of conducting polymer thin films in supercritical carbon dioxide and their properties

研究代表者

湯浅 真 (YUASA MAKOTO)

東京理科大学・理工学部工業化学科・教授

研究者番号：40192801

研究成果の概要(和文):導電性高分子薄膜の一検討として、超臨界二酸化炭素環境下において、ポルフィリンを含有する単量体の電解酸化重合を行いました。ポルフィリンを活性部位とする緻密かつ平坦な高分子薄膜が得られ、この薄膜系について酸素還元触媒の活性が得られました。超臨界二酸化炭素環境下での高分子薄膜の合成、その薄膜系における燃料電池カソード触媒への検討等に関して、多くの貴重かつ有用な知見が集積できました。

研究成果の概要(英文):As one of investigations of conductive polymer thin films, monomers bearing porphyrin groups were electro-polymerized under supercritical carbon dioxide environment to give closed and leveled polymer thin films. The polymer thin films had active sites of porphyrins, which had potential to act as oxygen reduction catalysts. We obtained valuable and useful knowledge and information for preparations of polymer thin films under supercritical carbon dioxide environment, their investigations to fuel cell cathode catalysts, etc.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：超臨界二酸化炭素、導電性高分子、ポルフィリン、電解重合、薄膜、チオフェン、ピロール、アニリン

1. 研究開始当初の背景

近年、電子部品材料の高集積化が次世代産

業の必須要件として認識され、その軽薄短小化はナノレベル、すなわち、分子サイズレベ

ルに及ぼうとしています。しかしながら、ナノレベルでの高度集積化には、未だ多くの問題点を抱えている現状にあります。例えば、電解重合は、常温・常圧環境下で開始剤、触媒等を用いずに電気化学的な酸化・還元により重合を行なって導電性高分子薄膜等を形成する方法であり、電解条件により薄膜物性の制御が比較的容易です。しかしながら、常温・常圧環境下での電解重合法で得られる導電性高分子薄膜は、一般にマイクロレベルでの緻密さ・平坦さに留まっており、ナノレベルでの高度集積化には、未だ多くの問題点を抱えています。

一般に、超臨界環境下においては、物質拡散が常温・常圧環境下よりも1000倍程度大きいことが知られています。この超臨界環境下での重合法は、従来法に比べて物質の拡散律速に基づく束縛条件を緩和し、極微細な分子構造の高分子材料が得られる方法として期待されています。しかしながら、本研究が対象とする超臨界環境下での電解重合法は、両者の利点の結合により、ナノレベルでの分子構造制御が期待できる斬新な手法ではありますが、装置上の制約等により具体化が遅れています。超臨界二酸化炭素環境下での導電性高分子薄膜の合成については、国内外においてほとんど検討されておらず、最近になって研究が開始されたに過ぎません。例えば、Mabroukら(米、2002年)によるポリピロールおよびポリアニリン薄膜に関する予備的な報告、湯浅、大竹ら(日、2005年)による報告に過ぎません。

このように、超臨界二酸化炭素環境下での電解重合法を特徴とするポリチオフェン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体等の超薄膜の精密合成はほとんど皆無と見做すことができ、早急な研究展開が必要となっています。

2. 研究の目的

ナノレベルでの高度集積化した、導電性を有する機能高分子薄膜の構築のための一検討として、ポルフィリンを活性部位とする、緻密かつ平坦な高分子薄膜を、超臨界二酸化炭素環境下における電解重合を、独自に工夫した反応装置を用いて検討します。そして、得られるポルフィリンを活性部位とする高分子薄膜の物性、機能を評価します。特に、酸素還元触媒の活性を精査し、燃料電池触媒等を目指した研究を推進します。

3. 研究の方法

(1) 活性部位として働く機能錯体の精密合成

目的とするナノ集積型機能高分子薄膜の単量体として、メソ位がチエニル基で置換さ

れたポルフィリンの精密合成を検討します。さらに、系統的な検討のため、関連する単量体の合成についても試みます。これらの構造解析を、核磁気共鳴や紫外・可視吸収等のスペクトル測定、質量分析等により行います。これらより、収率高く得るための合成条件の正確な把握を試みます。

(2) 超臨界二酸化炭素流体を用いた電解酸化重合法による機能高分子薄膜の合成

①超臨界二酸化炭素環境下における重合実験の前段階実験として、常温・常圧下、有機溶媒中でのチオフェン類、アニリン類、ピロール類等の単量体および上記(1)で合成したポルフィリンを有する単量体の電解酸化重合を検討し、これら単量体の特性等の評価を試みます。

②超臨界二酸化炭素環境下において、チオフェン類、アニリン類、ピロール類等の電解酸化重合を独自に工夫した反応装置を用いて検討し、重合条件を系統的に変化させて、これらの薄膜作製の基礎的要件の把握を検討します。

③上記の①および②の知見を基に、超臨界二酸化炭素環境下において、チエニル基で置換されたポルフィリン等の単量体の電解酸化重合を検討し、本法による高分子薄膜作製のための基礎的要件の把握を試みます。

(3) ポルフィリンを活性部位とする薄膜の物性解明

上記(2)で合成されたポルフィリンを活性部位として含有する高分子薄膜の物性評価をレーザー顕微鏡観察、走査電子顕微鏡観察、原子間力顕微鏡観察、X線光電子分光分析、電気化学的測定等の各種物理化学的方法より検討します。

(4) 酸素還元触媒としての基礎性能の評価ならびに燃料電池触媒への検討

上記(2)等で合成されたポルフィリンを活性部位として含有する高分子薄膜等を修飾したカーボン電極を作製し、それらを用いた電気化学測定等を検討します。特に、酸素還元触媒の活性を評価を試みます。さらに、その膜電極接合体の作製を検討し、燃料電池触媒への検討を試みます。

4. 研究成果

(1) 活性部位として働く機能錯体の精密合成

目的とするナノ集積型機能高分子薄膜の単量体の一つであるメソ位が3-チエニル基で置換されたポルフィリン、5-モノ(3-チエニル)-10, 15, 20-トリエチル-21H, 23H-ポルフィリン(H₂P1)を量合成し、

分子構造と純度を正確に把握しました。具体的には、ピロール、プロピオンアルデヒドおよびチオフェンカルボアルデヒドの混合物(モル比で 4:3:1)をプロピオン酸溶媒の還流中において縮合環化反応(ポルフィリン環合成反応)により合成しました(収率 1%)。系統的な検討のため、5-モノチエニル-10, 15, 20-トリピリジルポルフィリン(H_2P_2 、収率 0.8%)等を合成しました。さらに、これらのコバルト錯体、コバルト(5-モノチエニル-10, 15, 20-トリエチルポルフィリン)(CoP1)、コバルト(5-モノチエニル-10, 15, 20-トリピリジルポルフィリン)(CoP2)等を合成しました。これらの構造解析を、核磁気共鳴や紫外・可視吸収等のスペクトル測定、質量分析等により行いました。

(2) 超臨界二酸化炭素流体を用いた電解酸化重合法による機能高分子薄膜の合成

超臨界二酸化炭素環境下における重合実験の前段階実験である常温・常圧・有機溶媒中ならびに超臨界二酸化炭素環境下において、チオフェン類、アニリン類、ピロール類等の単量体および上記(1)で合成したポルフィリンを有する単量体の電解酸化重合を検討しました。例えば、CoP1(単量体、1 mM)、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート(支持電解質、0.35 M)等を含む *N,N*-ジメチルホルムアミド(助溶媒、5.85 mL)溶液を超臨界二酸化炭素環境用反応セルに加え、超臨界二酸化炭素環境下(323 K、10 MPa)において、3 極式(作用極 グラッシーカーボン板 1cm×1 cm、対極 ステンレス鋼、参照極 白金線)で、可逆的な電位掃引法(100 mV/sec、1.0~1.8 V vs. Pt-QRE、100 サイクル)により電解酸化重合を行いました。このサイクリックボルタモグラムにおいて、超臨界二酸化炭素環境下では 1.0 V vs. Pt-QRE 付近にチオフェンの酸化電流に基づく電流ピークを確認し、常温・常圧・有機溶媒中でのそれと対応しました。電解重合後、カーボン基板上に緻密かつ平坦な高分子薄膜を得ました。

(3) ポルフィリンを活性部位とする薄膜の物性解明

(2)で合成されたポルフィリンを活性部位として含む高分子薄膜の物性評価を各種物理化学的方法より実施しました。特に、この薄膜表面について、レーザー顕微鏡観察、走査電子顕微鏡観察、原子間力顕微鏡観察等を行いました。例えば、図1の原子間力顕微鏡像において、グラッシーカーボン基板上に超臨界二酸化炭素環境下で電解重合により得られた薄膜は、常温・常圧・有機溶媒中でのものに比べて、

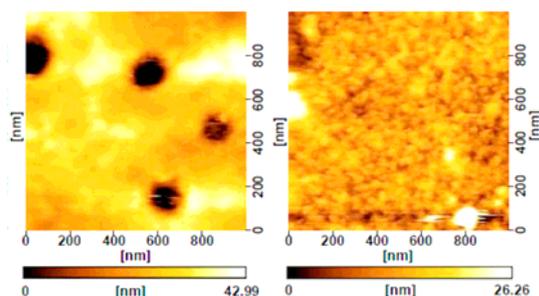


図1 グラッシーカーボン基板上に電解重合したポルフィリンを活性部位とする薄膜原子間力顕微鏡像(常温・常圧・有機溶媒中(左)ならびに超臨界二酸化炭素環境下(右)における電解酸化重合)

緻密かつ平坦な薄膜となりました。超臨界二酸化炭素環境下で電解重合した薄膜の表面粗さ、すなわち、平均二乗粗さは、常温・常圧・有機溶媒中での電解重合によるものに比べて、1 オーダー程度低下しました。

さらに、キサンチン/キサンチンオキシダーゼ系からの活性酸素の電気化学的応答を本高分子薄膜で修飾した電極より見出し、本高分子薄膜中に有効なポルフィリンの活性部位の存在を確認しました。

(4) 酸素還元触媒としての基礎性能の評価ならびに燃料電池触媒への検討

(2)で得られた高分子薄膜を修飾したカーボン電極における酸素還元触媒の活性を電気化学的な測定より評価しました。例えば、図2の酸素雰囲気下におけるサイクリックボルタモグラムのように、超臨界二酸化炭素環境下で電解重合した CoP1 の活性部位を有する高分子薄膜では、常温・常圧・有機溶媒中で電解重合したものに比べて、高い酸素還元触媒の活性を示しました。

この高分子薄膜を応用した膜電極接合

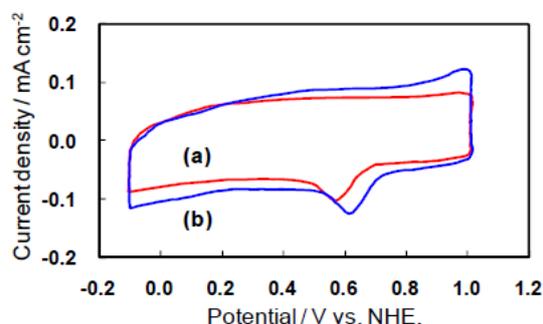


図2 酸素雰囲気下における CoP1 を活性部位とする薄膜を修飾したカーボン電極でのサイクリックボルタモグラム(常温・常圧・有機溶媒中(a)ならびに超臨界二酸化炭素環境下(b)における電解酸化重合)

体の各種作製を検討しました。作用極をグラッシーカーボン板からカーボンペーパーを支持した基板に換えて、超臨界二酸化炭素環境下で電解酸化重合し、これから膜電極接合体を作製しました。また、超臨界二酸化炭素環境下にカーボン粒子を分散させ、CoP1等の超臨界二酸化炭素環境下での流動床電解酸化重合を行い、高分子薄膜を修飾・担持したカーボン粒子を得、さらに熱処理を施しました。この修飾・担持、さらに熱処理したカーボン粒子を含む触媒層の膜電極接合体を作製しました。これらの膜電極接合体には多くの検討すべき課題がありました。なお、この粒子の修飾電極において酸素還元触媒活性が得られました。

(5)本研究の総括

以上の(1)～(4)の成果を踏まえて総括すると、超臨界二酸化炭素環境下において緻密かつ平坦な高分子薄膜が作製でき、この系において酸素還元触媒の活性が得られました。この系での膜電極接合体の作製、評価等には多くの検討すべき課題はあるものの、超臨界二酸化炭素環境下での電解重合による高分子薄膜の合成、その燃料電池用カソード触媒への検討等に関して、多くの貴重かつ有用な知見が集積できました。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- ①村田英則、湯浅 真、超臨界二酸化炭素を用いた高分子合成、高分子、査読無、57巻、2008、449
- ②村田英則、小柳津研一、星野 学、横田康裕、湯浅 真、超臨界二酸化炭素を溶媒としたポリアニリン電解重合膜の合成と評価、高分子論文集 (Koubunsi Ronbunshu)、査読有、64巻、2007、812-815

〔学会発表〕(計17件)

- ①青木亜佐美、近藤剛史、湯浅 真、重合性置換基を有するコバルトポルフィリン誘導体の合成と酸素還元触媒への応用、材料技術研究協会 2009年度材料技術研究協会討論、2009年12月5日、千葉県野田市 東京理科大学野田校舎
- ②有川祥平、近藤剛史、湯浅 真、PEFC系コバルトポルフィリン誘導体触媒の発電特性評価と耐久性の検討、材料技術研究協会 2009年度材料技術研究協会討論会、2009年12月5日、千葉県野田市 東京理科大学野田校舎
- ③Asami Aoki, Takeshi Kondo, Makoto Yuasa, Synthesis of Cobaltporphyrin with Polymerizable Substituent and its Application for Cathode Catalyst of Fuel

Cell, The 1st FAPS Polymer Congress, October 21, 2009, Nagoya, Japan

- ④ Makoto Yuasa, Investigation of Macromolecule-metal Complexes as a Cathode Catalyst for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell System, 4th International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells (PBFC2009), August 6, 2009, Yokohama, Japan
- ⑤有川祥平、村田英則、湯浅 真、有機系触媒の燃料電池特性評価と膜電極接合体(MEA)触媒層の構築、電気化学会 第76回大会、2009年3月31日、京都府京都市 京都大学吉田キャンパス
- ⑥和田聖和、有川祥平、森 大輔、村田英則、湯浅 真、金属錯体/白金複合触媒の酸素還元特性、日本化学会 第89春季年会、2009年3月27日、千葉県船橋市 日本大学船橋キャンパス
- ⑦湯浅 真、高分子錯体によるPEFC系カソード触媒への展開、高分子学会 08-2燃料電池材料研究会、2009年2月5日、東京都千代田区 総評会館
- ⑧大竹崇久、村田英則、湯浅 真、新規コバルトポルフィリンの合成と酸素還元触媒への応用、材料技術研究協会 2008年度材料技術研究協会討論会、2008年12月5日、千葉県野田市 東京理科大学野田校舎
- ⑨大竹崇久、村田英則、湯浅 真、新規高分子コバルトポルフィリンの合成と酸素還元触媒への応用、高分子学会 第57回高分子討論会、2008年9月24日、大阪府大阪市 大阪市立大学杉本キャンパス
- ⑩大竹崇久、青木亜佐美、村田英則、湯浅 真、重合性置換基を有する新規コバルトポルフィリンの合成と酸素還元触媒への応用、高分子学会 第57回高分子学会年次大会、2008年5月30日、神奈川県横浜市 パシフィコ横浜
- ⑪湯浅 真、燃料電池電極触媒における白金代替材料の開発：金属錯体を用いたカソード触媒の研究、ナノテクノロジービジネス推進協議会(NBCI)講演会 燃料電池用触媒研究の動向、2008年5月9日、東京都新宿区 ハロー会議室(新宿)
- ⑫青木亜佐美、大竹崇久、村田英則、湯浅 真、新規ピロール置換コバルトポルフィリンの合成と酸素還元活性の評価、日本化学会 第88春季年会、2008年3月27日、東京都豊島区 立教大学池袋キャンパス
- ⑬有川祥平、石川剛大、村田英則、湯浅 真、金属錯体系触媒を用いた膜電極接合体(MEA)の構築と燃料電池発電特性の評価、日本化学会 第88春季年会、2008年3月27日、東京都豊島区 立教大学池袋キャンパス
- ⑭村田英則、湯浅 真、横田康裕、大竹勝人、

超臨界二酸化炭素中での導電性高分子の合成とその性質、高分子学会 第 56 回高分子討論会、2007 年 9 月 21 日、愛知県名古屋市 名古屋工業大学

- ⑮藤田賢治、村田英則、湯浅 真、 β 位にポルフィリン錯体が結合したポリチオフェン修飾炭素の合成と酸素還元触媒への応用、日本化学会第 60 回コロイドおよび界面化学討論会、2007 年 9 月 20 日、信州大学理学部 松本
- ⑯湯浅 真、小柳津研一、村田英則、高分子錯体を活用した固体高分子形燃料系での酸素還元電極触媒、色材協会 色材協会創立 80 周年記念会議、2007 年 9 月 13 日、東京都千代田区 東京理科大学九段校舎
- ⑰横田康裕、星野 学、村田英則、小柳津研一、湯浅 真、超臨界二酸化炭素流体環境下での電解重合による平滑かつ高密度ポリアニリン電解重合膜の作製、色材協会 色材協会創立 80 周年記念会議、2007 年 9 月 13 日、東京都千代田区 東京理科大学九段校舎

等

[図書] (計 3 件)

- ①Kenichi Oyaizu, Hidenori Murata, Makoto Yuasa (分担執筆) [Tatsuhiko Okada and Masao Kaneko Eds.], Springer-Verlag, Springer Series in Materials Science 111, Molecular Catalysts for Energy Conversion, 2009, 139-162
- ②湯浅 真 (分担執筆) [長谷川悦雄 編著]、工業調査会、ナノ有機エレクトロニクス、2008、82-110
- ③湯浅 真 (分担執筆) [米澤 徹 編]、フロンティア出版、フロンティアテクノシリーズ ナノ粒子の創製と応用展開、2008、294-301

6. 研究組織

(1) 研究代表者

湯浅 真 (YUASA MAKOTO)

東京理科大学・理工学部工業化学科・教授
研究者番号：40192801