

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：13302

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20555

研究課題名（和文）光応答性部位の相乗効果により高い光スイッチング特性を発現するプロトン伝導体の構築

研究課題名（英文）Construction of a proton conductor that exhibits high photoswitching properties due to the synergistic effect of photoresponsive sites

研究代表者

青木 健太郎 (Aoki, Kentaro)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・助教

研究者番号：00963810

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、構造変化とpKa変化を誘起する光応答性部位を導入した配位子を用いた金属錯体を構築し、光照射前後のプロトン伝導度変化を検討した結果、二つの光応答性部位を同時に異性化させることで、 10^5 に至る高いオン・オフ比を可逆的に示すことを見出した。これは二つの光応答性部位の一方のみを異性化させた際のプロトン伝導度のオン・オフ比をはるかに上回り、光応答性部位が協奏的に作用していることを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では「複合化した光応答性部位の協奏効果」というコンセプトの下、合目的的に配位子・錯体を設計することでオン・オフ比 10^5 に至る電子スイッチングに匹敵する高いプロトン伝導度スイッチングを達成した点で意義深い。また、これらの知見は光駆動型イオンポンプなどの生態系やイオン伝導度の変調が電子伝導度に影響するイオントロンクスなど、分野横断的な波及効果も大きく、将来的にはイオンを媒体とした素子・回路開発への貢献も期待される。

研究成果の概要（英文）：We constructed a novel metal complex using a ligand with multiple photoresponsive units, inducing structural isomerization and pKa change. By examining the proton conductivity before and after light irradiation, we found that simultaneous isomerization of the two photoresponsive sites exhibited a high reversible on-off ratio reaching 10^5 . This significantly exceeded the on-off ratio of ion conductivity when only one of the photoresponsive sites was isomerized, indicating that the photoresponsive sites were acting cooperatively.

研究分野：錯体化学

キーワード：プロトン伝導 光機能性材料 スイッチ 異性化 協奏効果

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

固体中のイオン伝導の流れや方向、オン・オフを自在に制御する研究は、基礎科学の固体イオニクスとして、さらには全固体電池等や回路などへの実用化を目指して盛んに研究されてきた。中でも、イオン伝導のオン・オフを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としての活用が期待され、光や電場といった外場印加や構造中へのゲスト分子の導入など、様々な手法が開発されてきた。特に、簡便性や高速性、時間的・空間的分解能などで有利な光を外場に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、従来、単一の光応答性部位を導入したプロトン伝導性金属錯体を用いて、側鎖の光応答性部位の構造変化による伝導経路形成や光応答性部位の pK_a 変化によるキャリアの注入などの戦略でスイッチングが検討されてきた。しかしながら、これらのイオン伝導度の外場印加前後のオン・オフ特性は電子伝導度スイッチング素子のトランジスタの性能 ($> 10^6$) には遠く及ばない。実用化に向けた高いイオンスイッチングに向けた研究は、材料の設計指針すら確立していない。申請者は、「複合化した光応答性部位の相乗効果」がこの課題に対する解決策だと考えた。

2. 研究の目的

先行研究は単一、かつ既知の光応答性分子を用いているが、本研究では新規配位子を合目的に設計することで従来の光誘起スイッチング戦略を改善のみならず、複合的に導入した光応答性部位が相乗的に作用することでトランジスタに匹敵するイオン伝導度の外場印加前後のオン・オフ特性を狙った。具体的には、光照射により *cis-trans* 異性化を示す (i) azo 基を主骨格に導入することで、動的な構造変化および伝導経路の形成を狙った。また、先行研究よりも光照射によって大きな pK_a 変化を可逆的に引き起こす (ii) *o*-nitrobenzaldehyde 基 (図 1(b)、光照射で pK_a は 17 から 4 に変化 C. Choi *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 105, 12, 2005.) を導入し、効率的なキャリア注入を誘起した。さらに、これらの新規配位子を隣接位置に配置して協奏的な作用を狙い、トランジスタに匹敵するオン・オフ比 10^6 に至る高いスイッチング能実現を目指した。

3. 研究の方法

光応答性部位を複合的に導入した金属錯体の構築

2-pyridylbenzimidazole を出発物質として、3 段階の反応を経て目的の配位子 **1** を合成した。

これを Fe^{III} イオンと反応させ、対アニオン交換・再結晶を経て $[Fe(\text{配位子 } 1)_3](HSO_4)_3 \cdot 12H_2O$ (錯体 **1**) を合成した。この構造は単結晶 X 線回折測定が明らかとし、光応答性部位の (i) azo 基 と (ii) *o*-nitrobenzaldehyde 基の異性化波長を紫外可視吸収スペクトル測定と時間依存 DFT 計算から帰属した。さらに、対アニオンや金属イオンを系統的に変えた錯体も併せて合成し、イオン伝導度や結晶構造を比較した。

プロトンスイッチング能の観測およびスイッチング機構の解明

錯体 **1** の粉末を用いた交流インピーダンス測定から光照射前後のプロトン伝導度を測定し、

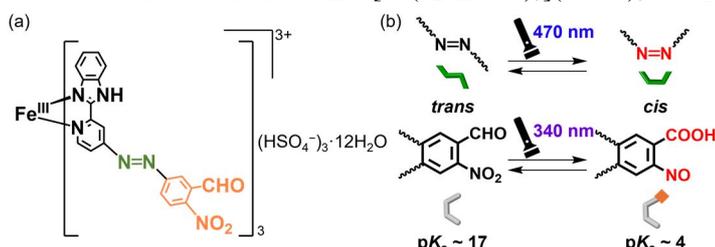


図 1 (a)錯体 **1** の構造 (b)光応答性部位の異性化波長

イオンスイッチング能を検討する。さらに温度可変インピーダンス測定から光照射による伝導機構の変化を検討した。スイッチングの機構については、光照射下の粉末 X 線回折測定から構造変化を追跡した。さらに、高速応答性やデバイス応用を志向して、**錯体 1** の結晶性薄膜を作成して上記の実験を実施した。

4. 研究成果

光照射前の錯体 1 のイオン伝導度 (図 2) は、酸キャリアの硫酸水素イオンを有する系でありながら 298 K で 10^{-7} S/cm 以下と低かった。この原因を結晶構造から検討すると、結晶中の硫酸水素イオンは錯体の *o*-nitrobenzaldehyde 基と強く相互作用し、回転運動によるプロトン授受や結晶中の水分子との水素結合形成が抑制されていることが分かった。このことから、*o*-nitrobenzaldehyde 基の異性化によって硫酸水素イオンの回転・伝導経路形成を誘起することで、高い伝導度を示すことが示唆された。**錯体 1** の光照射下のイオン伝導度について検討した結果、光照射前後

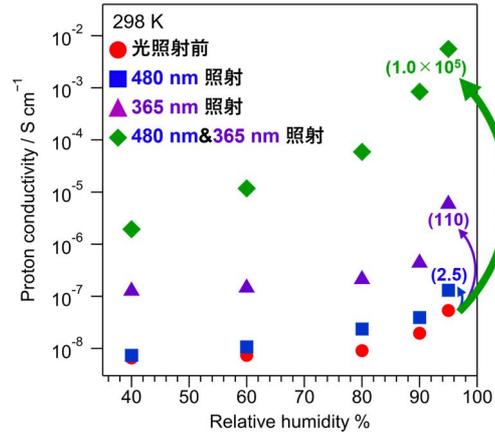


図 2 **錯体 1** のプロトン伝導度。() 内の数値はイオン伝導度のオン・オフ比を表す。

のイオン伝導度のオン・オフ比は azo 基 (480 nm 光照射、図 2) もしくは *o*-nitrobenzaldehyde 基 (365 nm 光照射、図 2) を異性化させた場合に 298 K、相対湿度で 95% 最大 2.5 倍、110 倍であった。これと比較して、両者を異性化することで、どちらか一方のみを異性化させた値を遥かに凌ぐ 10^5 に至るオン・オフ比を示すことが分かり (図 2)、光応答性部位の協奏的作用がはたらいていることを見出した。この光照射によるイオン伝導度スイッチングのサイクル特性を検討したところ、50 回のオン・オフを繰り返した後のオン・オフ日の保持率は 96.7% と高いことを明らかとした。また、粉末 X 線回折測定からこの錯体の光照射前後の結晶構造変化を検討したところ、azo 基のみ、もしくは azo 基と *o*-nitrobenzaldehyde 基を共に異性化させた場合には光照射に伴って可逆的な構造相転移を示すことを見出した。このことから、錯体の構造相転移がイオン伝導に寄与していることが明らかとなった。

さらに、温度可変イオン伝導度測定からプロトン伝導度の活性化エネルギーを算出した。その結果、光照射前もしくはどちらか一方の光応答性部位を異性化した場合の活性化エネルギーは 0.50 eV 以上であった一方、二つの光応答性部位を同時に異性化すると 0.22 eV と低いことを明らかとした (図 3)。光照射前は硫酸水素イオンの回転運動によるプロトン授受や結晶中の水分子との水素結合形成が抑制されていることと合わせて考えると、二つの光応答性部位を同時に異性化することで硫酸水素イオンの回転運動のトラップが解けるとともに水素結合ネットワークが形成され、プロトンが Grotthuss 機構で伝導して高いイオン伝導度が発現することが示唆された。

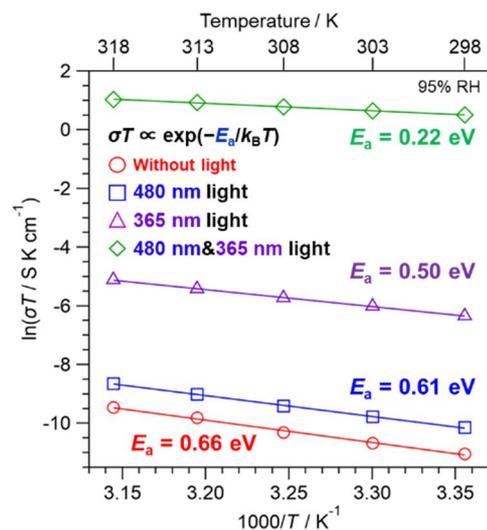


図 3 **錯体 1** の相対湿度 95% RH における温度可変プロトン伝導度。

また、**錯体 1** のイオン伝導度スイッチング機構解明の過程で、二つの光応答性部位を逐次的に異性化させた結果、二つの光応答性部位はともに異性化しているものの、 10^5 のオン・オフ比を示す相とは異なる結晶構造を有し、イオン伝導度のオン・オフ比が 500 程度の間相を見出した。この相は異性化波長の光照射強度を上げることで 10^5 のオン・オフ比を示す相に転移することを見出した。さらに、この錯体の結晶性薄膜を作成してイオン伝導度を検討した結果、バルク粉末と同程度の高いイオン伝導度スイッチングを示し、バルク粉末よりも高速応答および長期作動が可能であることを見出した。また、結晶性薄膜の作成条件を精査する過程で、薄膜作成時の湿度環境が薄膜の結晶性やその配向に大きく影響することを実証した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 7件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Aoki Kentaro, Matsuzawa Toshitaka, Suetsugu Kota, Hara Mitsuo, Nagano Shusaku, Nagao Yuki	4. 巻 15
2. 論文標題 Influence of Humidity on Layer-by-Layer Growth and Structure in Coordination Networks	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6674 ~ 6682
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.3c04526	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Islam Md. Tarikul, Hossain Mohammad Imran, Aoki Kentaro, Nagao Yuki, Hasan Md. Mahmudul, Rahaman Mostafizur, Aldalbahi Ali, Hasnat Mohammad A.	4. 巻 -
2. 論文標題 Electrochemical Reduction of CO ₂ by the SnS PTFE Pt Surface in an Aqueous Imidazole Medium: Catalysis and Kinetics	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.3c03142	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Sawal M.H., Jalil A.A., Abdullah T.A.T., Hassan N.S., Bahari M.B., Izzudin N.M., Jusoh N.W.C., Nagao Y., Aoki Kentaro, Chong M.N., Rajendran Saravanan	4. 巻 -
2. 論文標題 n-n heterojunction CdS/FST photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2024.03.215	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Mohamed Isa Eleen Dayana, Rasit Ali Roshafima, Che Jusoh Nurfatehah Wahyuny, Nagao Yuki, Aoki Kentaro, Nishimura Shun, Ahmad Tarmizi Zatil Izzah, Mohd Taib Siti Husnaa	4. 巻 694
2. 論文標題 Enhanced paracetamol photodegradation over synthesized TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ nanocomposites: Effect of g-C ₃ N ₄ loading on the properties and performance	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 134066 ~ 134066
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2024.134066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nurnobi Islam Md., Ahsan Mohebul, Aoki Kentaro, Nagao Yuki, Alsafrani Amjad E., Marwani Hadi M., Almahri Albandary, Rahman Mohammed M., Hasnat Mohammad A.	4. 巻 11
2. 論文標題 Development of CuNi immobilized Pt surface to minimize nitrite evolution during electrocatalytic nitrate reduction in neutral medium	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 111149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3NJ03306F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Siddika Munira, Ahmed Jahir, Aoki Kentaro, Faisal M., Algethami Jari S., Harraz Farid A., Nagao Yuki, Hasnat Mohammad A.	4. 巻 8
2. 論文標題 Kinetics of Electrocatalytic Oxidation of Gallic Acid by Activated Glassy Carbon Electrode in Acidic Medium	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 e20230207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jece.2023.111149	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Islam Md. Nurnobi, Ahmed Jahir, Faisal Mohd, Algethami Jari S, Aoki Kentaro, Nagao Yuki, Harraz Farid A., Hasnat Mohammad A.	4. 巻 8
2. 論文標題 Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction on CuO Immobilized Stainless Steel Electrode Prepared by the SILAR Method	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 e202301077
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202302074	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Islam Md. Nurnobi, Ahmed Jahir, Faisal Mohd, Algethami Jari S, Aoki Kentaro, Nagao Yuki, Harraz Farid A., Hasnat Mohammad A.	4. 巻 8
2. 論文標題 Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction on CuO Immobilized Stainless Steel Electrode Prepared by the SILAR Method	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 e202301077
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202301077	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

[学会発表] 計18件(うち招待講演 1件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 青木健太郎, 長尾祐樹
2. 発表標題 光照射による多段階かつ高いプロトン伝導度スイッチング材料の構築
3. 学会等名 第71回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 長尾祐樹, 青木健太郎, Athchaya Suwansontorn, 原光生, 生田聖也, 宮崎司, 宮田登, 青木裕之, Attila Taborosi, 古山通久, 永野修作, 山本勝宏
2. 発表標題 スルホン化ポリイミドのリチウムイオン伝導性と界面構造
3. 学会等名 第71回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Kentaro Aoki, Yuki Nagao
2. 発表標題 Construction of a light-induced multi-step ion conductivity switching material and elucidation of its mechanism
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 長尾祐樹, 青木健太郎, 生田聖也, 宮崎司, 宮田登, 青木裕之, Attila Taborosi, 古山通久, 永野修作, 山本勝宏
2. 発表標題 中性子反射率法を用いたスルホン化ポリイミド薄膜の界面構造
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 山口祐樹 , 青木健太郎 , 生田聖也 , 是津信行 , 長尾祐樹
2. 発表標題 ナフタレンテトラカルボン酸無水物の位置異性体を用いたリチウムイオン伝導性スルホン化ポリイミドの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 山口祐樹 , 青木健太郎 , 生田聖也 , 長尾祐樹
2. 発表標題 ナフタレンテトラカルボン酸無水物の位置異性体を用いたスルホン化ポリイミドの合成
3. 学会等名 2023年度 北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yunhe Tian, 青木健太郎, 生田聖也, 長尾祐樹
2. 発表標題 リチウム伝導性脂環式スルホン化ポリイミドの合成と物性
3. 学会等名 2023年度 北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 生田聖也, 青木健太郎, 原光生, Marium Mayeesha, 是津信, 長尾祐樹
2. 発表標題 リチウム型リオトロピック液晶性高分子電解質の合成およびハイパワー型リチウムイオン正極への応用
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kentaro Aoki, Yuki Nagao
2. 発表標題 Construction of a light-induced high proton conduction switching material and its mechanism
3. 学会等名 錯体化学会 第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 青木健太郎, 長尾祐樹
2. 発表標題 光応答性部位の協奏効果による高いプロトン伝導度スイッチング体の構築
3. 学会等名 第17回分子科学討論会2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 青木健太郎, 長尾祐樹
2. 発表標題 光応答性部位の協奏効果に起因した高いプロトン伝導度スイッチング体の構築と機構の解明
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuya Inukai, Yutaro Ono, Kentaro Aoki, Yuki Nagao
2. 発表標題 Evaluation of the environment of water molecules in lyotropic liquid crystalline polymer electrolytes
3. 学会等名 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Athchaya Suwansoontorn, Kentaro Aoki, Jun Matsui, Yuki Nagao
2. 発表標題 Protonic field-effect transistor with electrochemical impedance spectroscopy reveals proton transport mobility in thin film
3. 学会等名 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuya Inukai, Yutaro Ono, Kentaro Aoki, Yuki Nagao
2. 発表標題 Evaluation of the environment of water molecules in lyotropic liquid crystalline polymer electrolytes
3. 学会等名 13th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長尾祐樹, Athchaya Suwansoontorn, 青木健太郎, 松井淳
2. 発表標題 電界効果を利用した電解質薄膜の移動度
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 青木健太郎
2. 発表標題 光応答性部位の協奏に起因した 高いイオン伝導度スイッチング材料の開発
3. 学会等名 JAIST 物質化学フロンティアシンポジウム2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青木健太郎 長尾祐樹
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kentaro Aoki and Yuki Nagao
2. 発表標題 Investigation of Proton Conductivity Switching Using Metal Complex with Multi Light-responsive Units
3. 学会等名 The 103rd CSJ annual meeting (2023)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
バングラデシュ	Shahjalal University of Sci. and Tech.			
マレーシア	University of Technology Malaysia			