

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：32641

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870746

研究課題名(和文)炭素材料を基盤としたpKa傾斜を持つヘテロ積層型プロトン伝導体の創製

研究課題名(英文)Preparation of heter-layers with pKa gradient based on carbon materials toward proton conductor

研究代表者

小澤 寛晃(Hiroaki, Ozawa)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：50464152

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：金属錯体・有機分子・酸化グラフェンを交互積層法を用いて、pKa勾配を持つプロトン伝導に適した構造体の作製を目指して研究を進めた。まず、炭素材料に吸着可能なルテニウム錯体を合成した。ルテニウム錯体にはピレンアンカー基を導入し、HOPGに対する吸着挙動を明らかにした。またピレンアンカー基を導入したルテニウム錯体を用いて、ナノチューブやHOPGなどの炭素材料への吸着挙動を明らかにし、錯体から炭素材料への電子移動速度を比較した。

研究成果の概要(英文)：We synthesized functional redox-active Ru complexes with different number of pyrene anchors. Pyrene anchors can be absorbed to π -conjugated carbon materials such as graphene and carbon nanotubes. The adsorption stability of the Ru complex onto nano-carbon surfaces such as graphene and single-walled carbon nanotube (SWNT) were evaluated by electrochemical measurements, which provides a fundamental guideline to design the functional molecule/carbon materials nano-composites through non-covalent interactions. Additionally, we calculated the electron transfer rate from ruthenium complex to carbon materials such as single, multi-walled carbon nanotube, and HOPG.

研究分野：錯体化学

キーワード：ルテニウム 酸化還元 HOPG

1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題は 21 世紀に与えられた地球規模の大きな課題の一つである。化石エネルギーや原子力エネルギーに頼らないクリーンなエネルギー源が求められている。全固体型の蓄電池は次世代エネルギーを担うものとして研究対象の一つであり、固体型燃料電池などに関して多くの電極材料が日夜研究開発されている。申請者はこれまでにカーボンナノチューブを選択的に分離、分離したナノチューブ、高分子、金属微粒子、デバイス作製に成功しており、カーボン材料を基盤としエネルギー材料に適した複合材料の創製が可能ではないかと考えた。今回提案している金属錯体・有機物・カーボン材料からなるプロトン伝導体は数種のプロトン伝導サイトを有するものであり、pKa 勾配を持ちかつ層構造を有することにより、プロトンの移動に方向性を持たすことが可能となる。このようなプロトン伝導体の作製例は皆無である。本提案では、高い電気伝導度を示し、ナノレベルでの高い表面積を持つ酸化グラフェン、側鎖に置換基導入による分子設計が容易である有機物や安定な金属錯体、高い表面積を持つカーボンナノチューブのそれぞれの優れた機能を組み合わせる事により、ナフィオンなど既存のものより効率的なプロトン伝導度を示す材料の構築が可能になると期待される。

2. 研究の目的

グラフェンなどのナノ炭素材料を基盤とした pKa 傾斜を持つヘテロ接合型プロトン伝導体を創製する事を目的とする。酸化グラフェン、金属錯体、有機物の積層構造を作製し、各層を形成する 3 種のユニット材料に pKa の異なるホスホン酸 (pKa=2~3)、カルボン酸 (pKa=3~4)、イミダゾール (pKa=6~7) を導入し、pKa 勾配を持たせる事でプロトン移動を面内だけでなく断面方向にも選択的に効率的なプロトン移動を起こし、プロトン移動に方向性を持たせる (図 1)。従来報告されているプロトン伝導体はプロトン移動のメカニズムや効率化のみに焦点が当てられており、プロトンの流れに方向性を持たせた材料設計がなされてこなかった。酸化グラフェンなどの層状ナノ炭素材料を用いることで新たな pKa 傾斜をもつプロトン伝導材料が創製できる (図 2)。

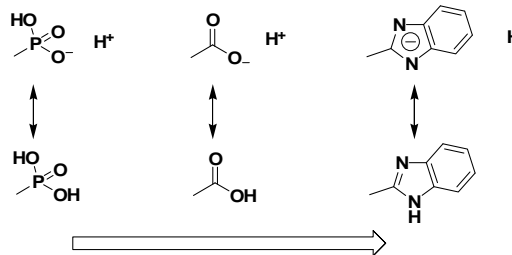


図 1 プロトン伝導に関与する置換基

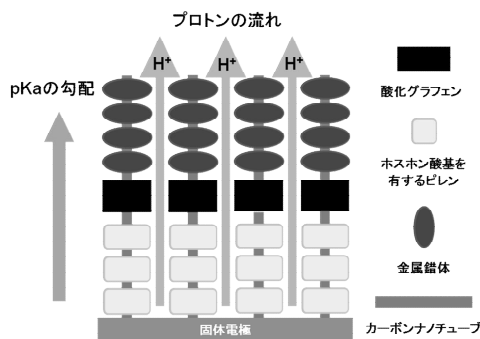


図 2 新規プロトン伝導体の概念図

pKa の勾配差を利用し、プロトンがホスホン酸基を有するピレン層から酸化グラフェン層に向かって移動し、酸化グラフェン中のホールを通り、金属錯体層に移動する。

3. 研究の方法

金属錯体・有機分子・酸化グラフェンを交互積層法を用いて、pKa 勾配を持つプロトン伝導に適した構造体の作製を目標とする。この目標を実現するために、プロトン伝導に関与する置換基を持つ構造体のユニット材料を設計合成するとともに、それらユニット材料を効率良く繋ぐアンカー機能の導入を行う。このために (1) それぞれのユニット材料である金属錯体・有機分子・酸化グラフェンの設計として、カルボン酸、ホスホン酸、イミダゾール基等のプロトン伝導ユニットを導入する。さらに金属錯体、有機分子にはカーボンナノチューブと相互作用で吸着可能なピレン基を導入する (図 3)。(2) プロトン伝導を層間方向で起こさせるために、ナノレベルで制御された高度なヘテロ積層型伝導体を創製する。(3) 作製したプロトン伝導体のプロトン移動の効率を評価するとともに、イオンの取り込み能力、詳細なナノ構造の解明、表面積の評価を行う。

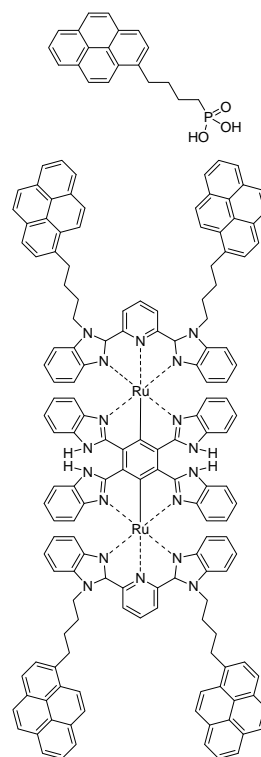


図 3 積層構造体作製の用いる有機分子、金属錯体の構造

4. 研究成果

金属錯体・有機分子・酸化グラフェンを交互積層法を用いて、pKa 勾配を持つプロトン伝導に適した構造体の作製を目標に研究を進めた。金属錯体の中心金属には安定なレドックス活性を示すルテニウムを選択した。レドックス活性な Ru 錯体は電気化学的なマーカーとして利用することが可能で、ナノ炭素材料表面への錯体の吸着・脱着挙動を評価することが出来る。研究を進めるに当たり、金属錯体や有機分子と炭素材料を効果的に複合化する方法を確立するために、まず炭素材料に吸着可能なルテニウム錯体 1-4 を合成した(図 4)。

ルテニウム錯体には炭素材料に吸着可能

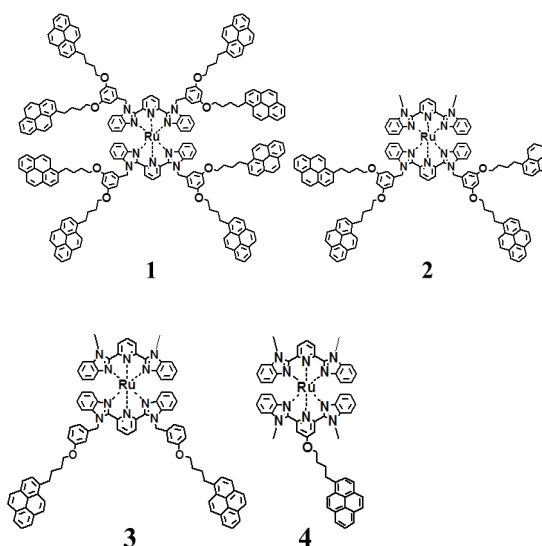


図 4 数の異なるピレンアンカー基を有するルテニウム錯体の構造

なアンカー基として - 相互作用によって吸着するピレンを導入し、さらにピレンアンカー基の数を変化させ、より強固に炭素材料への吸着を可能にした。ルテニウム錯体には 1、2、4、8 本のピレンアンカー基を導入し、HOPG やカーボンナノチューブへの吸着挙動を電気化学によって評価した。合成した多脚ルテニウム錯体の ^1H NMR やマスペクト

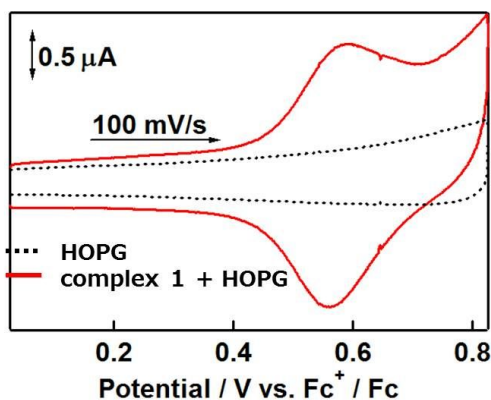


図 5 HOPG 基板上における 8 脚ピレンアンカー基を有するルテニウム錯体 1 のサイクリックボルタモグラム

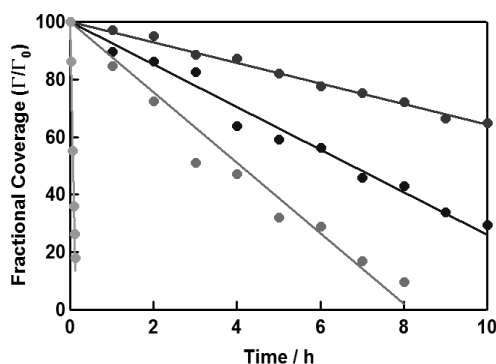


図 6 良溶媒中における各錯体 1-4 の HOPG 表面への吸着安定性

ルを測定し、同定を行った。HOPG 表面への錯体 1~4 の吸着は、サイクリックボルタメトリーで Ru(/) の酸化還元が吸着波として確認でき、そのピーク面積から被覆量が計算できる(図 5)。HOPG 電極表面での電気化学測定の結果からピレンアンカー基の数を増加させるに従い、炭素材料に強く吸着することが明らかとなった。8 脚のピレンアンカー基を有するルテニウム錯体 1 においては基板表面で多層膜を作製することが明らかとなった。また、易溶性溶媒中での HOPG 表面からの時間変化に伴う錯体の脱離量から脱着速度を求め、ピレン-HOPG 表面との相互作用の強さを評価した。ピレンの数が多いほどナノ炭素表面からの吸着分子の脱着速度は遅いことが明らかとなった(図 6)。次に炭素材料の種類を HOPG や直径の異なる単層もしくは多層カーボンナノチューブと変化した場合の錯体から炭素材料への電子移動速度を評価した。平面の HOPG や湾曲の少ない直系の大きな多層カーボンナノチューブにおいて、錯体からの電子の移動速度が早くなることが明らかとなった(表 1)。

表 1 各炭素材料と錯体との電子移動速度定数

Carbon Material	v_a / Vs^{-1}	v_c / Vs^{-1}	α	k_s / s^{-1}
HOPG	5.4	5.9	0.48	110
MWNT(A)	0.72	0.82	0.47	15
MWNT(B)	0.20	0.21	0.49	4.0
SWNT	0.066	0.069	0.49	1.3

これらの結果と並行して、カーボンナノチューブ・pH 応答型ルテニウム錯体の複合化の研究も行った(図 7)。SWNT 表面に pH 応答性 Ru 錯体 1 を修飾して電気化学的手法により錯体のプロトン共役電子移動を明らかにした。錯体 1 は Britton-Robinson buffer : MeCN = 1 : 1 溶液中 (pH = 2.0) で、Ru(II/III) の酸化還元波が $E_{1/2} = +0.68\text{V}$ vs. Ag/AgCl に観測された。pH を徐々にアルカリ側に変化させるとピークは負電位側にシフトして、pH6.0 では $E_{1/2} = +0.36\text{V}$ となった。同様な条件で錯体 1 を修飾した Ru/SWNT 電極の CV 測定を行った結果、Ru(II/III) の酸化還元波が

$E_{1/2} = +0.70$ V vs. Ag/AgCl 付近に観測された(図8)。また、このピーク電流値が掃引速度の一次に比例することから、SWNT上にRu錯体が吸着していることが確認できた。この場合も同様に、pHが2.0から8.0の間でプロトン共役電子移動に伴う電位シフトが観測されて、SWNT上でもRu錯体がpH応答機能を発現することが確認できた。

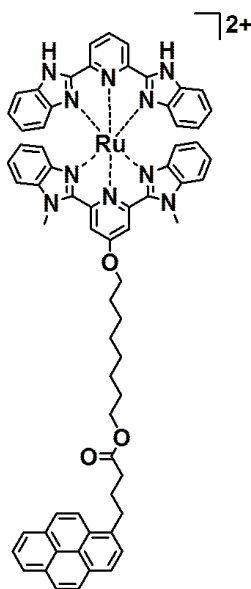


図7 pH 応答型ルテニウム錯体の構造

これらの結果をまとめると、HOPG、グラフェン、カー

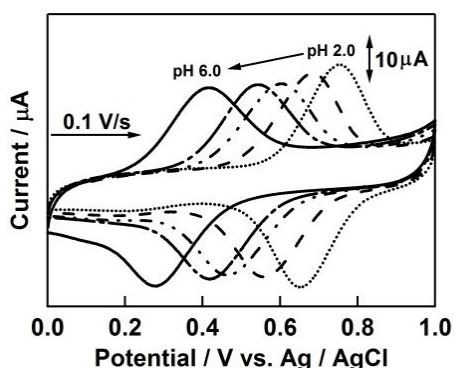


図8 錯体1・SWNT複合体のサイクリックボルタモグラム

ボンナノチューブなどの共役系炭素材料表面に吸着可能なルテニウム錯体の分子設計の指針を得ることができ、吸着挙動の評価法を確立した。また炭素材料表面でプロトン共役電子移動が起こることを明らかにした。

今後は当初の研究提案(図3)示した多脚のピレンアンカー基を有するプロトン応答サイトを持つルテニウム錯体を合成し、炭素材料表面における吸着量や吸着挙動の評価とともに、複合体自身の電気伝導性やプロトン伝導性の評価を行いたいと考えている。

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 2件)

Hiroaki Ozawa, Masa-aki Haga, Soft nano-warping on graphene oxide by using metal-organic network films composed of tannic acid

and Fe ions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 2015, 8609-8613. (査読有)

Li Yang, Hiroaki Ozawa, Mayuko Koumoto, Kai Yoshikawa, Mariko Matsunaga, Masa-aki Haga, "Janus-type" Ruthenium Complex Bearing Both Phosphonic Acid and Pyrene Groups for Functionalization of ITO and HOPG Surfaces, *Chem. Lett.*, 44, 2014, 160-162. (査読有)

[学会発表](計 2件)

河本 真由子、小澤 寛晃、芳賀正明、ナノ炭素材料との複合化を目指した多脚 Ru 錯体の電気化学特性、錯体化学会第64回討論会、2014年9月18日~9月20日、中央大学

河本 真由子、小澤 寛晃、芳賀正明、ナノ炭素材料表面での多脚型 Ru 錯体の吸着挙動、第65回コロイドおよび界面化学討論会、2014年9月3日~9月5日、東京理科大学

[図書](計 0件)

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

[その他]

研究室ホームページ

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~iimc/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小澤 寛晃 (OZAWA, Hiroaki)

中央大学・理工学部応用化学科・助教

研究者番号: 50464152