

プロトン共役電子移動に基づく レドックス型蓄電池の構築

研究代表者 芳賀 正明 研究員

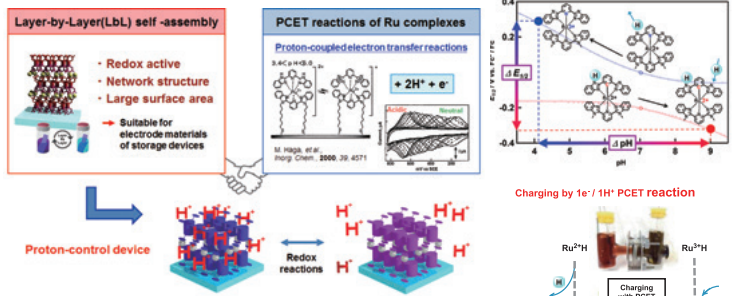
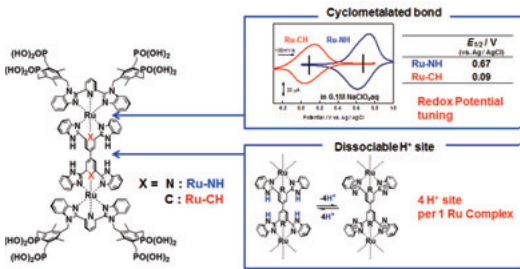
研究目的

本プロジェクトの目標は、光エネルギーにより蓄電できる薄膜蓄電デバイスの構築である。光合成システムが膜を隔ててプロトン濃度勾配を作りだし、それを利用してエネルギー源であるATPを合成していることから、水中で電位およびpKaの異なる2つの金属錯体のプロトン共役電子移動を利用したレドックス型蓄電池を作製することにした。まず、プロトン共役電子移動(PCET)可能な逐次積層膜のキャパシタとしての評価を行い、次に積層膜でのPCET反応を検証するためにpHプローブを利用した測定を行い、検証した。それらの知見をもとに、PCETのある場合とない場合についてレドックス蓄電池の性能比較を行った。

1. V. Kaliginedi, H. Ozawa, et al, *Nanoscale*, 7, 17685 (2015)
2. D. Motoyama et al. *Inorg. Chem.*, 56, 6419 (2017)
3. M. Haga, et al., *Coord. Chem. Rev.*, 251, 2688 – 2701 (2007).

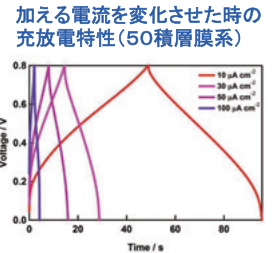
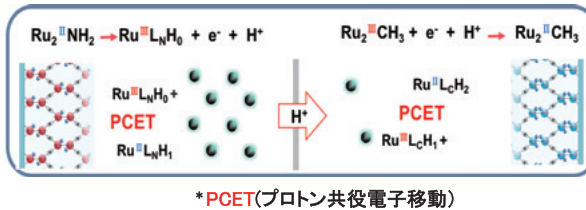
プロトン共役電子移動(PCET)の関与する錯体積層膜

ホスホン酸基を両端に持ち、PCET可能なベンズイミダゾール基をもつ2電子移動可能なRu錯体を用いた。

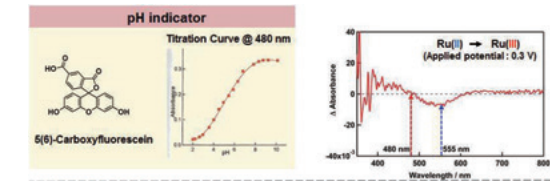


電位差をプロトン濃度勾配として保存することで、中性の水から膜を隔てられた二層間にpH差を作りだし蓄電できる。

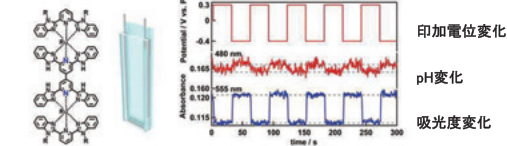
昨年の研究から、電位の異なる2つのPCETを示すRu(II)NHおよびRu(III)CH₃錯体積層膜を組み合わせることで、プロトンロッキングチェア型蓄電デバイスの構築を行うことができた。ただ、プロトンの関与をはっきりさせるためにpH指示薬をプローブとしたそれぞれアノード・カソード電極の充放電に伴うpH応答を検討した。



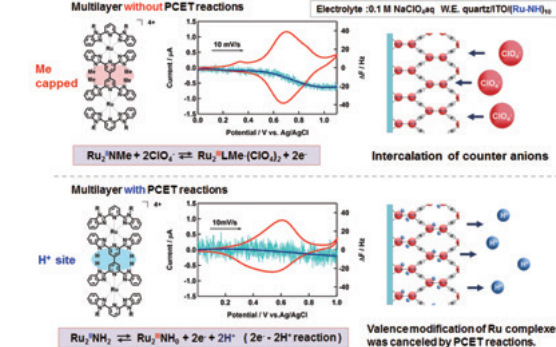
錯体積層膜のPCETによるプロトンの動きのpHプローブによる検出およびレドックス型蓄電池の性能



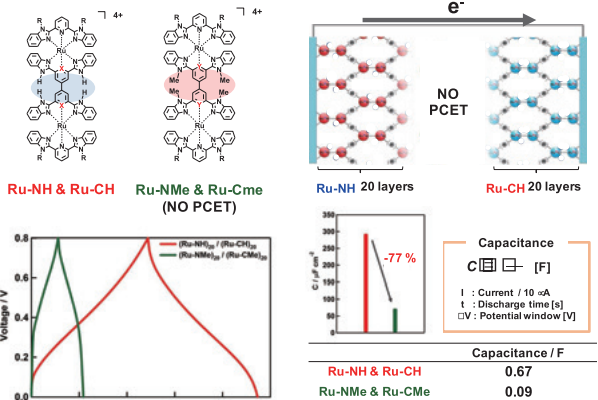
pH指示薬を用いた錯体のレドックスに伴うpH変化の検出



EQCMによる錯体のレドックスに伴うイオン移動の検出



PCETを示す系と示さない積層系での蓄電性能の比較



【結論】

1. pH指示薬をプローブとしたPCETを示す積層系では印加電位の変化に伴う吸光度変化と同時にプローブによるpH変化が観測されて、プロトンの放出、吸収が起こることがわかった。
2. 電位の異なる2つのPCETを示すRu(II)NHおよびRu(III)CH₃錯体積層膜をITO電極上に作製し、それを二電極として組み合わせた系は、PCETを示さない積層系に比べて約7倍以上の蓄電量の向上が見られた。
3. EQCMの測定で、PCETのない系ではイオンの取込みに伴う周波数変化(質量)が起こるのに対し、PCETのある系ではプロトンがレドックスに伴い移動するだけであるので、ほとんど周波数変化(質量変化)は観測されなかった。

* 謝辞：本研究の遂行にあたり、小澤寛晃元助教、本学大学院生吉川開君・元山大輔君に感謝する。