



ポルフィリン・ポリピロール膜電極

池田 修*

1. はじめに

ピロールの電解酸化によって得られるポリピロールは各種の基本電極上に薄膜状で析出させることができ、得られたポリマー膜は部分的な酸化状態にあり金属導電性を示すことが知られている。このポリマー膜は基体電極の電位を変化させることにより還元状態にすると絶縁性となり、このような導電性の変化を利用してトランジスタやダイオードなどのエレクトロニック素子への応用が研究されている。ポリピロールは酸化状態にある時、電荷補償のためアニオンを取り込んでいる。このアニオンに何らかの機能をもったものを使用すれば、ポリピロール膜に機能性を持たせることができる。最近、このような考え方に基いてアニオン基をもった金属ポルフィリン¹⁾や金属フタロシアニン²⁾などの金属マクロサイクルズをドーピングしたポリピロール膜が合成され、これらが酸素還元反応に対してすぐれた電極触媒活性を示すことが明らかにされた。また、その導電性³⁾が ClO_4^- や BF_4^- などの通常のアニオンをドーピングしたポリピロール膜より高くなり、電極触媒としてのみならず電子材料としても興味深いものであることが示されている。

本稿では、我々が行った金属ポルフィリンをドーピングしたポリピロール膜電極（以後、ポルフィリン・ポリピロール (M-PPP) 膜電極と略称する）の調製法、分光電気化学特性ならびに M-PPP 膜電極を利用した金属ポルフィリンにおける酸素還元機構の解明について述べる。

2. M-PPP 膜電極の調製

アニオン基をもったポルフィリンには図1に

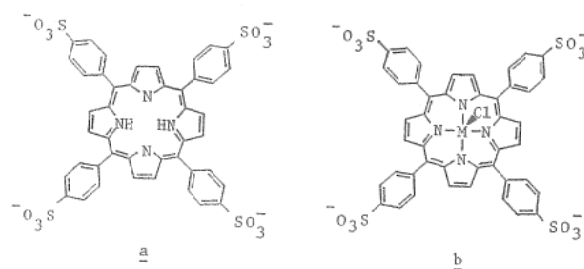


図1 (a) H_2TPPS_4 および (b) $\text{M}^{\text{II}}(\text{TPPS}_4)\text{Cl}$ の分子構造。

示したメソ-テトラキス(4-スルフォナトフェニル)ポルフィリン (H_2TPPS_4 , **a**) の金属錯体 ($\text{M}^{\text{II}}(\text{TPPS}_4)\text{Cl}$, **b**, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) を使用した。

M-PPP 膜電極は電解質としての金属ポルフィリン(**b**)のナトリウム塩 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ とピロール $1 \times 10^{-1} \text{M}$ とを含むメタノール溶液に金電極と白金対極とを浸し、金電極を陽極として $400 \mu\text{Acm}^{-2} \sim 40 \mu\text{Acm}^{-2}$ の定電流密度で電解することにより調製した。均一な薄膜を得るには低い電流密度で長時間行う方がよく、10 ミリクーロンの通電量で約 100\AA の膜が得られる。

一般に金属ポルフィリンの触媒作用は中心金属に依存しているので、中心金属の効果を調べるには種々の金属ポルフィリンを合成する過程が必要である。このような合成の煩わしさをさけるには、まず金属の配位していないポルフィリン (H_2TPPS_4 , **a**) をポリピロール膜中にドーピングし、ついでこれを金属塩の水溶液中で加熱処理することにより各種の金属イオンを配位させるといったことが考えられる。このような試みとして、 H_2TPPS_4 をドーピングしたポリピロール膜電極を 90°C に加熱した 1 M 酢酸コバルト水溶液に 10 分間浸漬した。こうして得られた電極の酸素還元に対する触媒活性は Co-TPPS_4 をドーピングしたポリピロール膜電極 (Co-PPP 膜電極) の活性と一致し、 H_2TPPS_4 にコバルト

*池田 修 (Osamu IKEDA), 大阪大学工学部, 応用化学科, 米山研究室, 助手, 工学博士, 電気化学

が配位していると推定された。

次に、M-PPP 膜中におけるポルフィリンの結合状態を推定するために、一定電流密度で長時間電解酸化して得た膜の元素分析ならびに電解による電析液中のポルフィリンの減少量すなわちポリマー膜中へのドーピング量からスルホン酸基(SO_3^-) 1個当たりのピロール単位数を求めた。その値は3~4単位で、通常の ClO_4^- や BF_4^- などの小さなアニオンをドーピングした時の値、3~4単位と一致し、ポルフィリンは大きな分子であるにもかかわらず、比較的規則正しく、また静電的結合を通してポリピロール鎖中にドーピングされていると考えられる。

3. M-PPP 膜の分光電気化学特性

薄い金の蒸着膜上に M-PPP 膜を電解析出させて得られる積層膜は光を透過するので、M-PPP 膜中の金属ポルフィリンの酸化還元挙動を in situ で測定することができる。

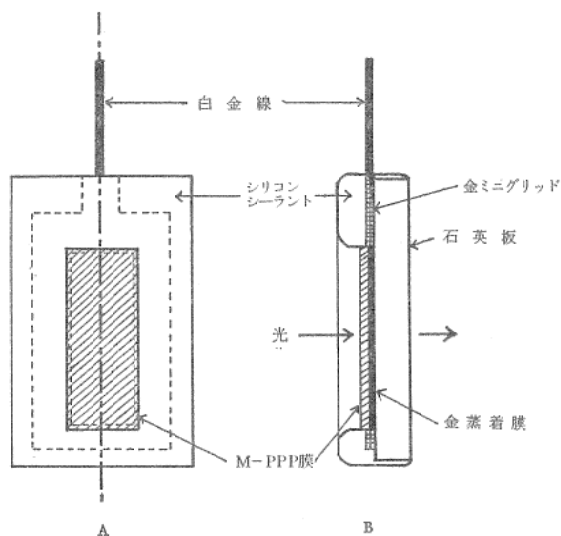


図2 光透過型ポルフィリン・ポリピロール膜電極の構造。(A)正面図、(B)(A)の一点鎖線での断面図。

図2は光透過型の M-PPP 膜電極の構造を示している。石英板(25mm×18mm、厚さ1mm)上に集電体としての金ミニグリッドを固定、白金線でリードをとった後、絶縁層としてシリコンシーラントを光が透過する部分(M-PPP 膜を析出させる部分でもある)を残して0.5mm程度の厚みに塗布、固化後ミニグリッドを少し耳

を残して切りとる。次に、プラズマ・スプレー法で光の透過部分のみに金を約200Å蒸着し、この上に電解で M-PPP 膜を100~200Å程度析出させる。

図3は0.05M 硫酸中での Co-PPP 膜電極の電極電位による可視光吸収スペクトルの変化を示している。吸収極大、 $\lambda_{\text{max}}=437\text{nm}$ および421nmのピークはそれぞれ $\text{Co}^{\text{II}}\text{-PPP}$ および $\text{Co}^{\text{I}}\text{-PPP}$ に対応している。0.4Vと-0.4Vの間での電位ステップによる $\text{Co}^{\text{II}}\rightleftharpoons\text{Co}^{\text{I}}$ の変化は2~3秒以内で完結した。

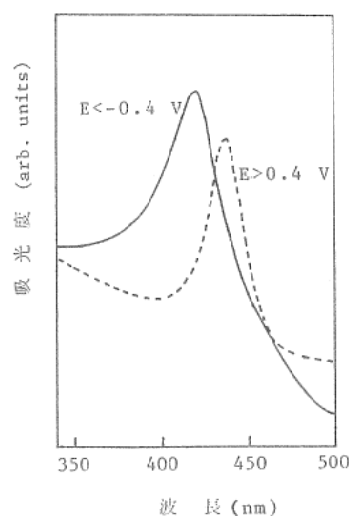


図3 Co-PPP 膜電極の電位による可視光吸収スペクトルの変化。実線； $\text{Co}^{\text{I}}\text{-PPP}$ 、破線； $\text{Co}^{\text{II}}\text{-PPP}$ 。

4. M-PPP 膜での酸素還元

金属ポルフィリンのもつ触媒機能の1つに酸素還元触媒能がある。そこで、M-PPP 膜の酸素還元用電極触媒としての可能性ならびに未確定のポルフィリンにおける酸素還元機構について検討した。

図4は種々の電極におけるチッ素および酸素飽和0.05M 硫酸中でのサイクリックボルタモグラムを示している。酸素還元電流の立ち上り(onset)電位は Co-PPP 膜電極(c)が最も正電位でついでポルフィリン吸着電極(b)、裸の金電極(a)の順である。Co-PPP 膜電極の触媒活性は吸着電極のそれより高く、ポリピロール膜中にドーピングされたコバルトポルフィリンが触媒として有効に働いていることを示している。

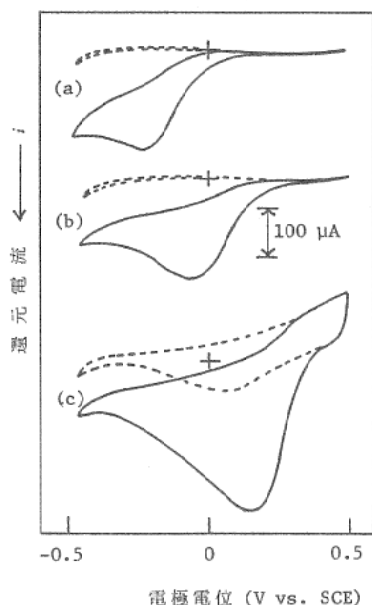
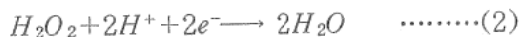
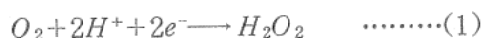


図4 種々の電極におけるチッ素飽和 (.....) および酸素飽和 (—) 0.05M硫酸水溶液中でのサイクリックボルタモグラム。(a)裸の金電極, (b) 1×10^{-3} M の Co-TPPS₄ を含む溶液中の金電極, (c) Co-PPP/Au 電極。走査速度, 100 mV S^{-1} 。

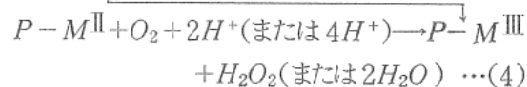
回転リング (Pt)-ディスク (M-PPP/Au, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mu}$) 電極を使用した 0.05M 硫酸水溶液中での酸素還元の研究⁴⁾において, Co-および Mn-PPP は酸素還元の起こる全電位領域において(1)式に示した過酸化水素までの2電子過程で, Fe-PPP はとくに高過電圧領域において(1), (2)式を経由する水までの4電子過程で酸素を還元することが明らかとなった。これらの結果はテトラフェニルポルフィリ



ンの金属錯体を塗布した電極での結果とはほぼ一致することから, ポリピロール膜中のポルフィリンは分子間およびポリピロール鎖との間で特異な相互作用をしていないと思われる。ポリピロール鎖中に分散して存在するポルフィリンの金属サイトが触媒の活性点になっていると考えられる。

これまで金属マクロサイクル上での酸素還元は中心金属が低原子価のものに還元されて始めて起こる, いわゆる(3), (4)式に示した Mediated Charge Transfer (MCT) 機構で進行

すると指摘されて来た。この機構の証拠として



(ここで, Pはマクロサイクルを意味する) 酸素を除いた溶液中での $\text{P}-\text{M}^{\text{III}}$ の $\text{P}-\text{M}^{\text{II}}$ への還元の onset 電位と酸素還元の onset 電位との一致があげられている。しかしながら, (3)式に基づく電流は残余電流と区別しにくく, MCT 機構の実証には onset 電位の一致は最適

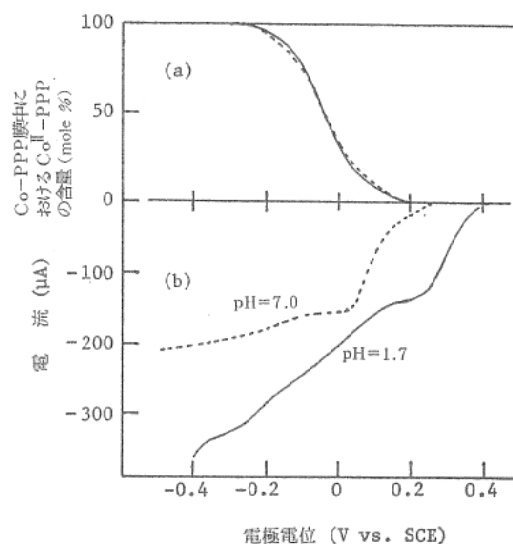


図5 Co-PPP 膜電極での電位走査による(a) $\text{Co}^{\text{III}}\text{-PPP}$ から $\text{Co}^{\text{II}}\text{-PPP}$ への変化および(b)酸素還元電流の変化。実線, 0.05 M硫酸水溶液; 破線, N-エチルモルホリン緩衝溶液; 電位走査速度, 1 mVs^{-1} 。

ではない。そこで, 分光学的データと電気化学データとを insitu で同時に測定できる光透過型の M-PPP 膜電極を用いて MCT 機構を検討した。すなわち, $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ への電位による変化と酸素還元の onset 電位との関係を Co-PPP 膜について中性溶液と酸性溶液とで調べた。図5に示すように, 中性溶液 ($\text{pH}=7.0$) では酸素還元の onset 電位と分光学的に求められた $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ への還元の始まる電位とがほぼ一致しており, 中性では MCT 機構で酸素還元の進行していることがよく分る。しかし, 酸性溶液 ($\text{pH}=1.7$) では, 低過電圧領域においてコバルトは3価の状態のままで酸素還

元が進行しており、MCT 機構にはよってない。ところが、+0.2V からの酸素還元 onset 電位は $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ への還元の始まる電位とよく対応し、高過電圧領域では MCT 機構で酸素還元が進行していることが分る。

5. おわりに

光透過型の M-PPP 膜電極をうまく利用すれば酸素還元に限らず金属ポルフィリンの関与した触媒機構を解明できるかも知れない。M-PPP 膜中のポルフィリンは ClO_4^- や BF_4^- などと異なり電解質溶液中で簡単には脱ドーブされず膜中に安定に存在する。このような M-

PPP 膜は空気中ではさらに安定と考えられ、光電変換材料、電子材料などへの応用が期待される。

文 献

- 1) K. Okabayashi, O. Ikeda and H. Tamura, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1983**, 684.
- 2) R.A. Bull, F.-R.F. Fan and A.J. Bard, J. Electrochem. Soc., **130**, 1636 (1983).
- 3) T. Skotheim, M.V. Rosenthal and C.A. Linkous, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1985**, 612.
- 4) O. Ikeda, K. Okabayashi, N. Yoshida and H. Tamura, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **191**, 157 (1985).

