

導電性高分子膜を利用した電子・プロトンの輸送



研究ノート

横野 照尚*, 松村 道雄**

Transport of Electrons and Protons Using
Conducting Polymer Membranes

Key Words : Transport of Protons and Electrons, Conducting Polymer, Polypyrrole, Polyaniline, Artificial Photosynthesis

1. はじめに

光エネルギーの化学エネルギーへの変換は太陽光の有効利用の観点から非常に重要である¹⁾. しかしながら, そのようなエネルギー変換反応過程は, 化学反応としてはエネルギーの流れに逆らうものであり, 一般には極めて進行しにくい²⁾. 我々は, 植物の光合成反応を規範として, 人工的にこのような反応を進行させるシステム(人工光合成システム)の構築に取り組んでいる. ここでは, 光合成の細胞膜における電子・プロトン輸送機能について注目して行った我々の研究について報告する.

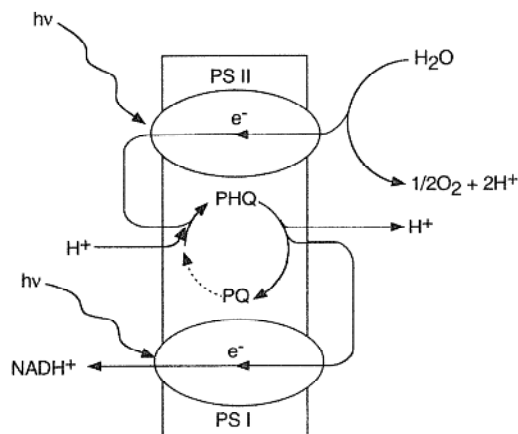


図1 クロロプラストのチラコイド膜を介した電子及びプロトン移動の模式図. PQ, PHQは各々プラストキノンとその還元体を示している. PSIとPSIIは各々光化学系Iと光化学系IIを示している.

植物の光合成では光のエネルギーによって電子移動反応が引き起こされ, それに伴ってプロトン移動が起こり, 結果として細胞膜(チラコイド膜)を通過する電子・プロトンの輸送が実現している³⁾. 図1にプロトンの移動過程を模式的に示した. ここでキノン化合物(PQ)は二つの光化学系(PSIとPSII)を連結するとともに, 細胞を通過するプロトン輸送の媒体としての役割を果たしている. プロトン輸送によって生じる細胞膜を隔てたプロトン濃度差は, ケミカルポテンシャルの差としてエネルギー変換に利用されている. 我々は, このような機能を人工的に実現することを目指して以下のような取り組みを行った^{4), 5)}.

* Teruhisa OHNO

1959年8月22日生

1988年九州大学大学院工学研究科,
合成化学専攻博士後期課程修了現在, 大阪大学有機光工学研究セ
ンター, 助教授, 工学博士, 光化
学, 生物無機化学

TEL 06-850-6696

FAX 06-850-6699

E-Mail tohno@chem.es.osaka-
u.ac.jp

** Michio MATSUMURA

1949年10月12日生

1972年(昭和47年)大阪大学基礎工
学部, 合成化学科卒業現在, 大阪大学有機光工学研究セ
ンター, 教授, 工学博士, 物理化
学・界面光機能

TEL 06-850-6695

FAX 06-850-6699

E-Mail matsu@chem.es.osak
a-u.ac.jp

2. 導電性高分子膜の電子とプロトンの伝導性について

電子とプロトンの輸送システムを構築するために、ポリピロール膜とポリアニリン膜を用いた^{6),7)}。これらの膜は導電性材料として良く知られているが⁸⁾、そのイオニックな構造からプロトン伝導性も期待される。我々はポリピロールとしては、硫酸置換基をもったポリアニオン(図2)を対アニオンとしてもつものを用いた。

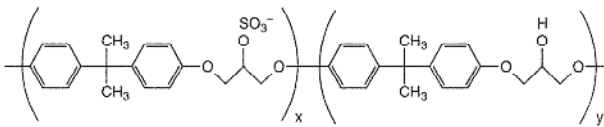


図2 ポリアニオンの化学構造式

導電性高分子膜は酸化還元に伴い、膜中の電気的中性を保つためのイオンの取り込みと放出を行う。ポリアニオンを膜中の対アニオンにすると、その大きさからこれらのアニオンは移動できず、溶液のカチオン種が移動イオンとなる⁹⁾。特に最小のカチオンであるプロトンが効率よく輸送されることが検証された。また、ポリアニリン膜はもともと酸を含んでおり、膜中の主な移動イオンはプロトンであった¹⁰⁾。

3. 導電性高分子膜を介した電子とプロトン輸送

導電性高分子膜中のプロトンの移動のしやすさを利用して、いくつかの電子とプロトンの移動システムを組み立てた。

3.1 化学的システム

図3に示すように10 μ mの厚さのポリアニリン膜を用いて反応系を2つに仕切り、それぞれの反応器にヨウ化カリウム水溶液と塩化第二鉄水溶液とを加えた(図3)。ヨウ化物イオンは徐々に酸化されてヨウ素へと変化し、この反応に伴って鉄三価イオンは鉄二価イオンに還元された。この移動電子の電荷補償のため、プロトンがB液よりA液に移動し、全体として電子プロトンの輸送が実現している。

なお、この系では電子の輸送はヨウ化カリウム水溶液側のポリアニリン膜の還元により開始

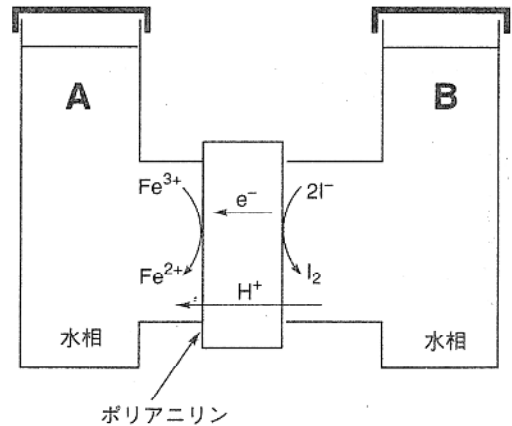


図3 化学的システムによる電子及びプロトン輸送

される。次の段階で反対側の溶液に存在する鉄三価イオンによりポリアニリン膜が再酸化される。この電子移動反応に伴って、溶液の電気的中性を保つためにプロトンが輸送される。

3.2 電気化学的システム

ポリアニオン膜を対イオンとするポリピロール膜は約0V vs. SCEの電位で電気化学的に還元することができる。この性質を利用して、ポリピロール膜を用いて図4に示すような電気化学的プロトン輸送システムを構築した。

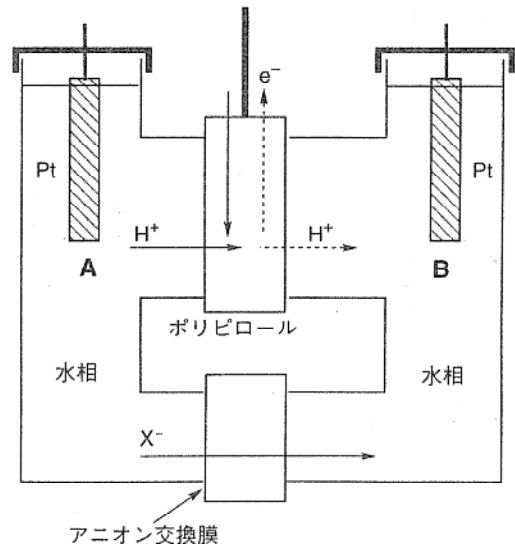


図4 電気化学的システムによる電子とプロトン輸送

外部回路と接続した白金メッシュを10 μ mの厚さのポリピロール膜の一方の面にホットプレス法で圧着した。プロトン輸送は以下のような手順で行った。溶液Aの中の白金を対極とし

て、ポリピロール膜を電気化学的に還元する。次に、溶液B中の白金を対極としてポリピロール膜を再酸化する。これらの導電性高分子膜の酸化還元反応に伴って、プロトンが溶液Aから取り込まれて溶液Bに輸送された。A液、B液の電気的中性はアニオン交換膜を介して陰イオン(X^-)がA液からB液に輸送されることによって保たれる。従って、このシステムでは、A液からB液に酸(HX)が輸送される。

3.3 光化学的システム

光のエネルギーを利用して電子とプロトンを輸送するために、ポリアニオン(図2)を対イオンに持つポリピロール膜に半導体光触媒を担持した膜を用いてシステムを組んだ(図5)。半導

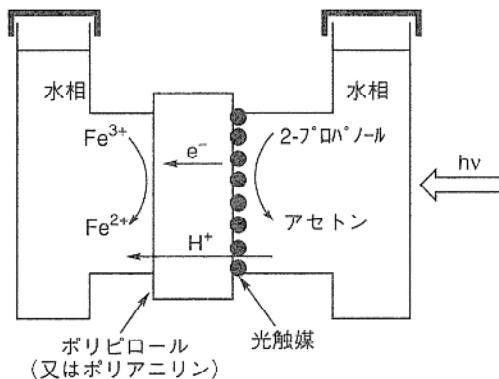


図5 光化学的システムによる電子とプロトン輸送

体光触媒としては二酸化チタン粉末または硫化カドミウム粉末を用い、ポリピロール膜の片方の面にホットプレス法により圧着した。このようにして作製した導電性高分子膜を用いて反応系を2つに仕切り、一つの反応溶液に電子供与体として2-プロパノールを、他の反応溶液には電子受容体として鉄三価イオンを加えた。暗所ではなんの反応も観測されなかったが、光触媒に光照射すると反応が進行し、鉄二価イオンの生成が観測された(図6)。このことから、半導体粉末を光照射することによって導電性高分子膜を介して電子とプロトンが輸送されることが分かった。図6の直線の傾きから表面積 2.8 cm^2 のポリピロール膜を介した電子とプロトンの輸送速度は $3.8 \times 10^{-6}\text{ mol h}^{-1}$ という結果が得られた。

実際の反応においては、まず光照射により半

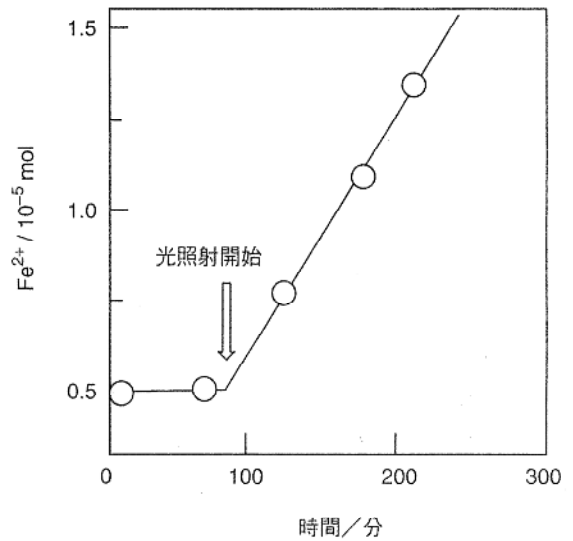


図6 硫化カドミウムを担持したポリピロール膜の光照射に伴う鉄二価イオン生成の経時変化

導体光触媒内に生じた正孔により2-プロパノールが酸化される。次に、光触媒内に残った電子がポリピロール膜中を移動し、反対側の鉄三価イオンを還元し、その電荷補償のためにプロトンの輸送が行われる。

光触媒を担持したポリアニリン膜を用いた場合でも電子とプロトンの輸送が観測され、その輸送速度はポリピロールの場合の10倍に達した。

これらの化学反応は残念ながら発熱反応であり、エネルギーの蓄積は得られていない。しかし、緑色植物の光合成で達成されているような方向性を持った電子とプロトンの輸送が人工的なシステムで可能となったことは意義深いことと考えている。

4. 結 論

導電性高分子膜を用いて電子とプロトンを決められた方向へ輸送することに成功した。この現象を応用することにより、新たなエネルギー変換システムの構築が可能となることを期待している。

参 考 文 献

- 1) A. Nozik and R. Memming, *J. Phys. Chem.* 100, 13061 (1996).
- 2) T. Ohno, S. Saito, K. Fujihara, and

- M. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 69, 3059 (1996).
- 3) J. Darnell, H. Lodish, and D. Baltimore, *Molecular Cell Biology 2nd ed.*, Science American Books, New York (1990).
- 4) M. Matsumura, T. Ohno, S. Saito, and M. Ochi, *Chem. Mat.* 8, 1370 (1996).
- 5) M. Nohara, T. Ohno, and M. Matsumura, *Synth. Met.* 75, 65 (1995).
- 6) W. Wernet, *Synth. Met.* 41-43, 843 (1991).
- 7) M. Andreatta, A. Ray, and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 21, 21 (1987).
- 8) 吉野勝美編著, 導電性高分子の基礎と応用—合成・物性・評価・応用技術—, (アイピーシー, 1988).
- 9) T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, and K. Honda, *J. Electroanal. Chem.* 224, 123 (1987).
- 10) W. R. Salaneck, I. Lundström, T. Hjertberg, C. B. Duke, E. Conwell, A. Paton, A. G. MacDiarmid, N. L. D. Somasiri, W. S. Huang, A. F. Richter, *Synth. Met.* 18, 291 (1987).

