

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	電解酸化重合膜の電気化学活性の評価と制御
Title(English)	
著者(和文)	佐藤尚武
Author(English)	Naotake Sato
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第3268号, 授与年月日:1996年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第3268号, Conferred date:1996/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士学位論文

電解酸化重合膜の電気化学活性の評価と制御

平成7年度

東京工業大学 大学院 総合理工学研究科

電子化学専攻 野中研究室

93D25080 佐藤 尚武

目 次

第1章 序論

1.1 高分子化合物の機能と用途	1
1.2 電解重合法	1
1.3 電解酸化重合法および電解還元重合法の特徴	2
1.4 導電性高分子	4
1.5 導電性高分子に関する研究内容とその方法	5
1.6 本研究の目的および概要	8

第2章 ポリアニリン系電解酸化重合膜の電気化学活性の評価と制御

2.1 緒言	12
2.2 実験方法	13
2.2.1 試薬および装置	13
2.2.2 アニリン系重合膜の作製	14
2.2.3 電気化学測定	15
2.3 結果および考察	15
2.4 結論	18

第3章 ポリピロール系電解酸化重合膜の電気化学活性の評価と制御

3.1 緒言	19
3.2 実験方法	21
3.2.1 試薬および装置	21
3.2.2 ピロール系重合膜の作製	24
3.2.3 電気化学測定	25
3.3 結果および考察	25
3.3.1 酸化重合時の掃引電位範囲の影響	26
3.3.2 酸化重合膜作製時の通電量の影響	36
3.3.3 支持電解質カチオンの影響	38
3.4 結論	43

第4章 ポリ(2,3,5,6-テトラフルオロアニリン)電解酸化重合膜 被覆電極におけるレドックス化学種の酸化還元応答

4.1 緒言	46
4.2 実験方法	48
4.2.1 試薬および装置	48
4.2.2 アニリン系電解重合膜被覆 BPG 電極の作製	48
4.3 結果および考察	49
4.3.1 Fe(II)/(III)系レドックス化学種の酸化還元応答	49
4.3.2 ヒドロキノン誘導体の酸化還元応答	54
4.4 結論	62

第5章 自己組織化法を利用した単分子層電解酸化重合膜の創製と その電気化学特性の評価	
5.1 緒言	64
5.2 実験方法	65
5.2.1 試薬および装置	65
5.2.2 o-メルカプト単分子層電解酸化重合膜の作製	65
5.3 結果および考察	66
5.4 結論	71
第6章 ゲル共析電解酸化重合膜被覆電極の創製	
6.1 緒言	72
6.1.1 ゼル-ゲル法	72
6.1.2 ゼル-ゲル法の特徴	73
6.1.3 ゼル-ゲル法による機能性材料の合成例	74
6.1.4 本章の研究概要	76
6.2 実験方法	77
6.2.1 試薬および装置	77
6.2.2 ゲル共析電解酸化重合膜被覆電極の作製	77
6.3 結果および考察	77
6.3.1 ゲル共析電解酸化重合膜作製	77
6.3.2 ゲル共析電解酸化重合膜被覆電極のレドックス	83
6.4 結論	91
第7章 ゲル共析電解酸化重合膜被覆電極によるレドックス化学種の 酸化還元応答	
7.1 緒言	93
7.2 実験方法	93
7.2.1 試薬および装置	93
7.3 結果および考察	94
7.3.1 ゲル共析アニリン重合膜被覆電極によるレドックス化学種の応答	94
7.3.2 掃引速度依存性	94
7.3.3 ゲル共析アニリン重合膜被覆電極の膜厚依存性	99
7.3.4 ゲル共析重合膜に含まれるゲル濃度依存性	101
7.4 結論	104
第8章 総括	105
謝辞	109
印刷発表論文リスト	110

第1章 序論

1.1 高分子化合物の機能と用途

高分子化合物は軽く柔軟性に富んでいるため容易に成型が可能である。これらの特性は様々な分野で利用され、構造材料や機能材料として大規模な工業生産がなされてきた。その結果、大量生産されて広く利用されるようになった。今日はまさに『高分子の時代』である。

現在頻繁に利用されている高分子化合物の特性は、高い電気抵抗と絶縁電界破壊である。これらの特性はおもに受動的にしか利用されていなかった。

ところが最近、高分子化合物の特性を積極的に能動利用しようとする研究が注目されている。その一つとして導電性を与えるという試みがある。この試行は理学的に興味深いだけでなく、工学的にも新しい導電性材料として多くの展開が期待されている(1.4 節参照)。このような高分子化合物は「導電性高分子」とよばれ、化学的⁽¹⁾(化学重合法)にも電気化学的⁽²⁾(電解重合法)にも容易に合成可能であることが明らかにされた。導電性高分子に関する基礎研究は多岐におよび、応用展開も盛んに行われている⁽³⁾。一部の分野では実用化されたものも現れてきた。もっとも身近なものとして、二次電池の正極材料としての利用があげられる。

導電性高分子の積極的な研究は、高分子化学の世界にまったく新しい展開を拓く大きな足がかりとなった。

1.2 電解重合法

電解重合法による高分子化合物の合成法は大別して二つに分類できる。

- (I) 電極反応により発生させたカチオン、アニオンあるいはラジカルを開始剤とした方法
- (II) 電極反応によって芳香族モノマーを酸化あるいは還元し、順次ポリマー鎖を伸ばしていく方法

合成法(I)では一般によく知られている高分子化合物の合成法とまったく同じ反応様式である。反応開始剤であるカチオンやアニオンあるいはラジカルを電極反応によって発生させるというところが化学法と異なる。したがって、この方法を電解開始重合法と

いいかえることができる。この方法は次に考察する電解重合法（電解酸化重合法，電解還元重合法）よりも以前から盛んに研究がなされている⁽⁴⁾。生成する高分子化合物は一般に非導電性であるが，ウルツ型の電解還元反応によって電導性を示す高分子合成が報告されている⁽⁵⁾。

合成法（Ⅱ）は電解重合法といい，酸化的に反応を進めていく方法を電解酸化重合法，還元的に反応を進めていく方法を電解還元重合法という。生成するポリマーは電気導電性ものが多く，とくに電解酸化重合は導電性高分子の合成法として盛んに研究されている。一方，電解還元重合法による導電性高分子の合成例は多くない⁽⁶⁾。本論文では電解酸化重合法を用いた。

電解重合法による高分子の合成法では化学重合法と比較すると以下のような利点がある。

- ① 化学法による高分子化合物の合成で必要な開始剤を使用しない。そのため，容易に高純度の高分子化合物を得ることができる。
- ② 膜状の高分子化合物も直接合成できる。

次に，電解酸化重合法および電解還元重合法の特徴について考察する。

1.3 電解酸化重合法および電解還元重合法の特徴

電解酸化重合法による高分子化合物の合成報告は，有機合成化学の分野の中でも非常に早く，1862年 Letheby によるポリアニリンの合成⁽⁷⁾である。彼は希硫酸水溶液中でアニリンを電解酸化重合し，白金電極上に青黒色の光沢のある粉体を得た。この高分子化合物は水や有機溶媒には溶けにくいという特性が見いだされた。1876年に出版された総説⁽⁸⁾には現在の考えとよく似た鎖状の構造が提案されている。この方法で得られた高分子は導電性を示すものであった。

この時代は有機合成化学の萌芽期であり，まだ高分子化合物の合成法が確立されていなかった。科学者たちの間でも「高分子化合物」という概念自体が十分に認知されていなかった。かつて，C-C結合を作る反応として頻繁に利用された電極反応であるコルベ反応⁽⁹⁾でさえも報告（1849年）されてからそれほど日を経ていない。しかし，この画期的な出来事は忘れられ，電解重合法に関する研究はしばらくの間，行われなかった。

1968年になって，Dall'Olio らによってピロールの電解酸化重合が行われた⁽¹⁰⁾。そこ

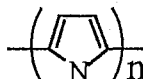
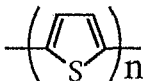
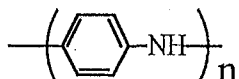
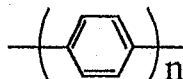
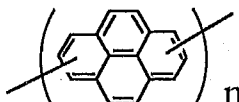
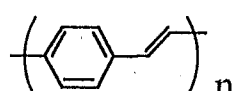
で得られた高分子化合物について、導電率やESRによる不対電子スピンの存在が報告されている。この高分子化合物は導電性はあまり高くなかった (8 S cm^{-1}) ため、注目されなかった。1979年 Diaz らによって初めて高導電性 (100 S cm^{-1}) を示す柔軟で安定した膜状のポリピロールの合成が報告された⁽²⁾⁽¹¹⁾。それを期に電解重合法に関する研究が急速に展開した⁽¹²⁾。

それまで知られていた化学法によるポリピロールの合成法では、一般的に導電性の低い粉末状のものしか得られなかった。この方法と比較して、電解酸化重合法には以下に示す二つの利点がある。

まず第一にこの合成法は電極表面で直接重合させるプロセスであるため、核化と高分子成長の段階が電極表面上で行える。第二に、電解酸化重合法のパラメーターの操作によって機械的、電気的および光学的材料としての性質の最適化が可能である。この二点から電解酸化重合法が導電性高分子化合物の合成法として非常に有用であることを示している。

その後、電解酸化重合法によって様々な高分子の合成が報告された。その中から現在知られている重要な導電性高分子をTable 1.1 に示す⁽⁴⁾⁽¹³⁾。

Table 1.1 Electroconducting polymers

	Structure	Conductivity / S cm^{-1}
Polypyrrole		500
Polythiophene		190
Polyaniline		5
Polyparaphenylene		500
Polypyrene		0.1 ~ 1
Polyparaphenylene-vynylene		0.1 ~ 2800

電解重合法は導電性高分子の合成法として盛んに研究されているということは前に述べた。そこで、導電性高分子に関する研究についても簡単に考察する。

1.4 導電性高分子

導電性高分子に関連する研究は1950年中頃から始まった。初期の研究は化学法によって合成された有機半導体に関するものであった。約20年間続けられ、その間に導電性という現象の基本的な解釈はできあがった。ソリトン、ポーラロン、バイポーラロンを始めとする多くの新しい概念が導入された(実験で証明された)。また、応用研究は高分子半導体に関しておこなわれ、ドナー・アクセプター錯体に関心は向けられていた⁽¹⁴⁾。

このような状況は、1977年 白川らの研究によって大きく変化した。彼らは本来半導性しか示さないポリアセチレンにヨウ素をドーピングすることによって導電性を10桁も向上させることに成功した⁽¹⁾⁽¹⁵⁾。これによって金属並の導電性を持たせることができるようになった。彼らの研究は基礎的なものにとどまらず、ドーピングしたポリアセチレンを利用して二次電池への応用テストも行った⁽¹⁶⁾。

1979年には電解重合法による導電性高分子の合成方法も確立され、現在までにいたるまで、様々な分野で導電性高分子に関する研究が展開された。その結果、電気化学の一分野としても盛んに研究が行われている。

電解重合法で合成される導電性高分子は、構造的特徴として、鎖状に結合した形態をとっている。この種の導電性高分子には、電気化学的に活性なモノマーユニットの共役、すなわち π 電子系を経由したモノマー間の相互作用がある。一般に鎖状分子は複雑にからみ合っているため、導電性に異方性はない。しかし、引き延ばすことによってポリマーの分子方向を揃えると導電性に異方性を持たせることができる。

導電性高分子は可逆的な酸化還元を行うことができるので、電気化学的に電位を規制することによりドーピング・脱ドーピング過程を制御することができる。すなわち、導電性高分子を酸化状態にすると電気的中性の原理からアニオンの挿入(n-ドーピング)が起こり、中性状態にするとそのアニオンは排出(脱ドーピング)され、還元状態に出来る場合にはカチオンの挿入(p-ドーピング)が起こる。導電性高分子はこれらの状態に応じて様々な性質をあらわす。すなわち、(a)ドーピングにより金属的な性質を示し、(b)脱ドーピングにより半導体から絶縁体に転移するといった導電性の変化だけでなく、

(c) 同時に色の変化をとまったり、(d) 発光したりするものもある。

(a) ~ (d) の特性を生かした導電性高分子の応用について非常に多くの提案がなされている⁽³⁾ (17)。一部の例を挙げるとつぎのようになる。(1) 導体、(2) (可逆) 抵抗、(3) 電磁遮蔽、(4) 電子素子、(5) コンデンサ、(6) 光・色スイッチ・ディスプレイ、(7) エレクトロクロミズム、(8) 電池、(9) 燃料電池、(10) センサー、(11) 電極、(12) 接点材、(13) フィルタ・分離膜・吸着剤、(14) 保護膜、(15) (光) 触媒、(16) 超伝導体、(17) 固体電解質、(19) 有機強磁性体。

このように導電性高分子には様々な応用分野への可能性が秘められている。これらの実用化には安定した制動機能が要求される。そのためにはまず第一に高い安定性を示す導電性高分子が必要である。

導電性高分子の安定性を向上させるためには、導電性高分子のもつ物性をよく知らなければならない。その研究方法を以下に考察する。

1.5 導電性高分子に関する研究内容とその方法

導電性高分子の電気化学的研究の主だった狙いはドーピングのメカニズムに関するものである。ドーピングに関する初期の研究では、半導体の古典的ドーピングと比較検討を試みた。無機材料からできた半導体のドーピングプロセスでは強制的な電荷注入が行われ、p-ドーピングやn-ドーピングされた半導体が作製される。それに対し、導電性高分子は酸化することにより p-ドーピングされ、還元することにより n-ドーピングされる。すなわち導電性高分子化合物のドーピングプロセスは電気化学的な言葉に置き換えると、レドックスプロセスに対応している。

応用分野で研究を進めていくには、特にそのようなレドックス反応の現象論的な詳細を知ることは重要なことである。言い換えれば、荷電している電位範囲内における導電性高分子が、劣化しはじめる前の最高の酸化状態でどのようなになっているかということを知ることは安定性の問題に関与するものであり、応用研究へ展開するときの重要な要素となる。

導電性高分子の安定性を向上させるためには、二通りの方法がある。

- ① 不活性化（失活）を起こさせないようにする。
- ② 電解重合膜自体の安定性を向上させる。

これらのことを実行するためには電解重合膜の不活性化（失活）の機構を知る必要がある。その機構の解析は電気化学的手法や表面分析法などを駆使しておこなわれる。

電気化学的手法では電子移動をもとに電極表面で起こっている情報が得られる。代表的な手法を Table 1.2 に示した⁽¹⁸⁾。

Table 1.2 Electroanalytical method for conducting polymer.

Method	Information
Potential step chronoamperometry (PSCA)	n^a, D_0^b
Potential step chronocoulometry (PSCC)	n^a, D_0^b
Normal pulse voltammetry (NPV)	k^{0c}, α^d
Cyclic voltammetry (CV)	Electrochemical characteristics (doping / dedoping process)
Chronopotentiometry	k^{0c}, α^d
Impedance method	Electrochemical process for doping / dedoping

- a) electrons per oxidized or reduced, b) diffusion coefficient / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$,
c) standard heterogeneous rate constant / cm s^{-1} , d) transfer coefficient.

電位時間パルスや電流時間パルスの特性を基にしたパルス法は吸着、核化から成長までを含む導電性高分子が生成する過程の物理化学的評価をする優れた手法である。特に、ポテンシャルステップ法から得られた電流電位曲線は核化の物理化学的情報をよく与える⁽¹⁹⁾。もっとも一般的な手法はサイクリックボルタンメトリー（CV）で、電位を目的とする値まで直線的に掃引し、その値に到達したら反転して電位を初期値に戻すというものである。

この手法を使うと導電性高分子の電気化学的性質がはっきりと確認できるだけでなく、その膜の充電と放電の電位範囲を知ることができる。多くの電気化学的研究でこの手法は用いられている⁽²⁰⁾。

特に多重掃引によるボルタンメトリーでは導電性高分子の成長速度に関する知見が得られる。それぞれの掃引過程における電流の増加はレドックス活性ポリマーの増加を直接測定していることになる。つまり、成長速度を間接的に測定できる。

一般に、モノマー種が電解重合をする電位は生成した高分子化合物の酸化還元電位よりポジティブな電位となる。それは生成した高分子化合物が共役した π 電子系を持つのでモノマーより容易に酸化還元されるからである。

最近ではインピーダンス測定を行うことにより、電荷移動挙動と蓄電機構の新しいプロセスが得られている⁽²¹⁾。

表面分析法では導電性高分子の状態を直接測定することができる。これらの手法は電気化学的手法と併用させ、in situ の測定もおこなわれている (Table 1.3)。

Table 1.3 Surface analysis for conducting polymer.

Method	Information
Quartz crystal microbalance (QCM)	mass transfer
EPMA (Electron probe micro-analysis)	element distribution
ESR (Electron spin resonance)	radical condition
IR (Infrared spectroscopy)	condition of functional group
UV (Ultraviolet spectroscopy)	condition of functional group
Raman (Raman spectroscopy)	condition of functional group
SEM (Scanning electron microscopy)	morphology
STM (Scanning tunnel microscopy)	molecular condition on surface
AFM (Atomic force microscopy)	molecular condition on surface
SIMS (Secondary ion mass spectroscopy)	element distribution on surface

以上、簡単に導電性高分子について考察したが、この分野はここ十数年で急速に進歩してきた半面、応用研究の方が先行している。したがって基礎的な情報が得られていない部分が多く、不明な点もまだ多い。そのために開発の障壁となっている部分も多く、安定性の問題はその典型的な例であるといえる。

1.6 本研究の目的および概要

前節で述べたように電解酸化重合膜の安定性を解決することが今後の発展の上でもっとも重要な課題の一つになっている。それにもかかわらず、この問題について検討した例は限られている⁽²²⁾。しかも、その中の研究の大半は空気中における酸化劣化や、あるいは残存重合触媒の影響などを対象としており、ドーピング・脱ドーピング過程（酸化還元）の繰返しの影響について触れたものはほとんどない。電解酸化重合膜の重要な機能はドーピング・脱ドーピング過程であり、電池やセンサーをはじめとするほとんどの応用において、その安定性の制御は重要になっている。

そこで本研究では、サイクリックボルタモグラムにおけるレドックスピーク電位およびレドックスピーク電流を導電性高分子の活性の指標とし、連続した電位掃引によるそれらの変化をそれらの安定性の指標とした。

導電性高分子としては、基本的であり研究対象として頻繁に用いられているアニリン系重合膜とピロール系重合膜を選んだ。重合法は有効性が期待され、簡便である電解重合法を用いた。ドーピング・脱ドーピングは電気化学的に酸化還元することによって行った。

本論文は、電解酸化重合膜の基本性質である電気化学活性と安定性の評価および制御について様々な角度から検討をした一連の研究についてまとめたものである。8章から構成されている。各章の概要は以下の通りである。

第1章「序論」では、電解酸化重合膜の特徴と従来の研究を概観し、今後期待される展開について考察している。とくに、これまでの研究においては安定性に不十分であることを指摘し、安定性の評価とその制御が本論文の主要研究課題であることを明示している。

第2章「ポリアニリン系電解酸化重合膜の電気化学活性の評価と制御」では、電解重合膜骨格の電子密度に大きな影響をおよぼすさまざまな置換基を導入したポリアニリン電解酸化重合膜を用いて、これらの電気化学活性におよぼす置換基の影響について詳細に検討し、オルト位置換の効果がとくに顕著であることを示している。

第3章「ポリピロール系電解酸化重合膜の電気化学活性の評価と制御」では、ピロール骨格のさまざまな部位に種々の置換基を導入した電解酸化重合膜を用いて、これらの電気化学活性におよぼす置換基および作製条件の影響について詳細な検討をした結果に基づいて、電解酸化重合膜作製および使用における設計指針を提案している。すなわち、電解重合膜の活性と安定性は、置換基の位置と電子的効果、電解重合時の通電量、および支持電解質カチオンの選択により制御が可能であるとしている。

第4章「ポリ(2,3,5,6-テトラフルオロアニリン)電解酸化重合膜におけるレドックス化学種の酸化還元応答」では、電気化学的には安定であることが知られているポリ(2,3,5,6-テトラフルオロアニリン)重合膜の電気化学活性について検討している。すなわち、この重合膜におけるFe(II)/(III)系およびヒドロキノン/キノン系レドックス化学種の酸化還元応答について検討し、この電解重合膜はレドックス中心の配位子や置換基の性質によって基質選択的酸化還元応答をすることを見い出している。すなわち、この膜は疎水性であるため、疎水性基質の酸化還元反応を促進させるが、親水性基質の反応は阻害することを検証している。

第5章「自己組織化法を利用した単分子層電解酸化重合膜の創製とその電気化学特性の評価」では、金電極上にオルト位にメルカプト基を有するアニリンを自己組織化吸着させた後、電解重合法によって単分子層電解重合膜被覆電極を作製した。その構造を反射式IR測定法等の表面分析法で検討し、電気化学特性評価との併用によって、均一な単分子層電解重合膜であることを明らかにしている。この電解重合膜は電気化学的に活性であり、しかも超分子膜としての特異な物性も期待できるとしている。自己組織膜の重合による単分子膜の生成とそのレドックス挙動を明解に示した最初の研究である。

第6章「ゲル共析電解酸化重合膜被覆電極の創製」では、電解酸化重合法にゾル-ゲル法を組み合わせ作製した新しい被覆電極の創製法を開発している。すなわち、ゾル溶液中で電解重合をおこなうことにより、基板電極上でのゲル化と電解重合膜の生成とが同時に生起し、とくに電気化学的安定性の高い膜が形成されていると述べている。

第7章「ゲル共析電解酸化重合膜被覆電極によるレドックス化学種の酸化還元応答」では、第6章のゲル共析電解酸化重合膜電極の電気化学特性について論じ、この電極によるFe(II)/(III)系レドックス化学種の酸化還元応答について検討した結果、ゲル共析濃度、被覆膜厚、レドックス化学種の配位子の種類によって特徴ある酸化還元応答を示すこ

とを明らかにしている。

第8章「総括」では、本研究論文全体の結果を総括して電解酸化重合膜の評価と制御に関する結論と展望について述べている。

References

- (1) C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013(1978).
- (2) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, and G.P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 635(1979).
- (3) 吉野勝美, “分子とエレクトロニクス”, 産業図書, 東京, 1991.
- (4) H. Lund, and M. M. Maizer Ed., “Organic Electrochemistry”, 3rd Ed., Marcel Dekker, New York, 1991, p995.
- (5) (a) Zhen-hua Zhou, Tsukasa Maruyama, Takashi, Kanbara, Tomiki Ikeda, Kunihiro Ichimura, Takakazu Yamamoto, and Koichi Tokuda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1210(1991).
(b) Takakazu Yamamoto, Takayori Ito, and Kenichi Sanechika, and Masakazu Hishinuma, *Synth. Met.*, **25**, 103(1988).
- (6) G. Schiavon, G. Zotti, and G. Bontempelli, *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 323(1984).
- (7) H. Letheby, *J. Chem. Soc.*, **15**, 161(1862).
- (8) F. Goppelsroeder, *Compt. Rend.*, **82**, 1392(1876).
- (9) 鳥居滋, “有機電解合成”, 講談社サイエンティフィック, 東京, 1981, p1.
- (10) A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Varacca, and V. Bocchi, *Compt. Rend. C*, **267**, 433(1968).
- (11) (a) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, and G. B. Street, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 854(1979).
(b) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini, and J. F. Kwak, *Synth. Met.*, **1**, 329(1979/1980).
- (12) (a) H. Naarmann, and N. Theophilou, *Synth. Met.*, **22**, 1(1987).
(b) G. Tourillon, and F. Garnier, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 173(1982).
(c) A. F. Diaz, and J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 111(1980).
- (13) (a) J. Heinze, “Topics in Current Chemistry”, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990, Vol. 152, p5.

- (b) R. G. Linford Ed., "Electrochemical Science and Technology of Polymers – 2", Elsevier Applied Science, London, UK, 1987, p98.
- (14) (a) H. Perlstein, *Angew. Chem., Ed. Int. Ed. Engl.*, **16**, 519(1977).
(b) E. P. Goodings, *Chem. Soc. Rev.*, **5**, 95(1976)
(c) A. F. Garito, and A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 232(1974)
- (15) C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, and A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.*, **69**, 5098(1978).
- (16) D. MacInnes Jr, M. A. Druy, P. J. Nigrey, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem., Commun.*, **1981**, 317(1981).
- (17) 緒方直哉 編, "導電性高分子", 講談社サイエンティフィック, 東京, 1990.
- (18) A. J. Bard, and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.
- (19) (a) A. R. Hillman, and E. F. Mallen, *J. Electroanal. Chem.*, **220**, 351(1987).
(b) A. J. Downard, and D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **206**, 147(1986).
- (20) J. Heinze, and M. Dietrich, *Mat. Sci. Forum.*, **42**, 63(1989).
- (21) R. A. Bull, F. F. Fan, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1009(1982).
- (22) (a) E. W. Tsai, S. Basak, J. P. Ruiz, J. R. Reynolds, and K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3683(1989).
(b) M. Aldissi, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **24**, 1(1989).
(c) M. Aldissi, *Synth. Met.*, **15**, 141(1986).
(d) J. E. Osterholm, H. K. Yasuda, and L. L. Levenson, *J. Apply. Polym., Sci.*, **27**, 931(1982).
(e) M. E. Galvin, and G. E. Wnek, *Polymer*, **23**, 795(1982).

第2章 ポリアニリン系電解酸化重合膜の電気化学活性の 評価と制御

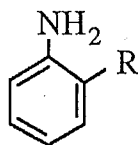
2.1 緒言

アニリンの電解酸化によって電極上に膜として生成するアニリン重合膜は、ピロール重合膜などの導電性高分子と同様に優れた電氣的、電気化学的、光学的特性を有していることが報告されている。これらの重合膜を工業材料として利用する場合、非常に重要な問題となるのは安定性である。しかしながら応用研究——たとえばドーピングプロセスを利用した二次電池の開発、エレクトロクロミズムやエレクトロルミネセンスを利用した表示素子の開発⁽¹⁾——が先行して、この問題について触れたものは少ない。むしろ回避されてきたと言っても言い過ぎではないほどである。重合膜の利用によく使われている特性、すなわちドーピング・脱ドーピング（酸化還元、充放電）の繰返しに対する安定性に与える諸元の影響について調べた例はほとんどない。

以上の点に着目してこの章ではポリアニリン系電解酸化重合膜（以下、アニリン系重合膜）の活性および安定性について以下の二点について検討した。

- ① 電子的効果をもっとも大きく働くオルト位へ様々な置換基（電子求引性、電子供与性）を導入した場合、電解重合膜の活性と酸化還元の繰返しに対する安定性に与える影響。
- ② 電解重合膜を緩衝液（ $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH}$, pH 6~8）中に移した場合の電極活性の変化と、それらの重合膜を酸化重合に使われた酸性電解液中に戻したときの再活性化に与える影響。

以上の結果をもとにアニリン系重合膜の分子設計にたいする一般的指針について提案した⁽²⁾。



R: OMe, H, Cl and CN

2.2 実験方法

2.2.1 試薬および装置

【 試 薬 】

電解重合用のモノマーであるアニリンは市販の試薬を単蒸留してから使用し、*o*-アニシジンおよび*o*-クロロアニリン、*o*-アミノベンゾニトリルは市販の試薬をそのまま使用した。

重合膜作製時の支持電解質として使用した過塩素酸 (HClO_4) は市販の 70% HClO_4 を、硫酸 (H_2SO_4) は市販の 98% H_2SO_4 を一次蒸留水で希釈して使用した。過塩素酸リチウム (LiClO_4) は市販の試薬を真空乾燥した後、脱水アセトニトリルに溶かして使用した。なお、脱水アセトニトリルは市販品に水酸化カルシウムを加えて窒素下で6時間還留した後、蒸留して調製した。

酸化還元の繰り返しに対する電解重合膜の安定性評価に使用した電解液は重合膜を作製したものと同一成分で、モノマーを含まないものを使用した。弱酸性緩衝液 (pH 6.2) と弱アルカリ性 (pH 8.0) の緩衝液中における電解重合膜の安定性評価に使用した電解液には NaOH と KH_2PO_4 で調製した緩衝液⁽³⁾を使用した。電解重合膜の再活性化を調べるときに使用した電解液は $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を使用した。なお、水系の電解液はそれぞれ乾燥窒素を約30分間通して脱気して使用し、非水系電解液の場合は乾燥窒素を約15分間通して脱気して使用した。

【 装 置 】

電解酸化重合膜の作製およびその電気化学測定にはサイクリックボルタンメトリーを用いた。電源は Dual potentiostat / galvanostat DPGS-1(日厚計測社) を用い、Function generator HB-104(北斗電工社) で電位掃引を行った。x-y recorder F-3DH(理研電子社) でサイクリックボルタモグラムを記録した。

2.2.2 アニリン系重合膜の作製

作用極には白金板電極 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$), 対極には白金板電極 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) または銅線を使用し, 参照電極には飽和甘こう電極 (SCE) を使用した。作用極は, 蒸留水で湿らせた研磨布上, 粒径 $1 \mu\text{m}$ のアルミナ粉末で研磨して平滑にした。これをアセトンおよび蒸留水で洗浄して乾燥した後, 直ちに使用した。

それぞれのアニリン系重合膜の作製には電位掃引法を用い, 無隔膜一室セルを使用した。電位掃引を30回おこなって重合膜を作製した。

a) 水溶液系での未置換アニリン重合膜の作製⁽⁴⁾

電解液には 0.1 mol dm^{-3} のアニリンを含んだ $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ 水溶液 40 ml を使用した。重合膜作製時の掃引電位範囲は $-0.15 \sim 0.8 \text{ V vs. SCE}$ で, 掃引速度は 50 mV s^{-1} とした。未置換アニリン重合膜は作製後ただちに 0 V vs. SCE にホールドして脱ドーピングした後, セルから取り出し, アニリンの含まれていない脱気した電解液で洗浄した。

b) アセトニトリル溶媒系での未置換アニリン重合膜の作製⁽⁴⁾

電解液には 0.1 mol dm^{-3} のアニリンを含んだ $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ アセトニトリル溶液を 40 ml 使用した。重合膜作製時の掃引電位範囲は $-0.2 \sim 1.3 \text{ V vs. SCE}$ で, 掃引速度は 50 mV s^{-1} とした。未置換アニリン重合膜は作製後ただちに 0 V vs. SCE にホールドして脱ドーピングした後, セルから取り出し, アニリンの含まれていない脱気した電解液で洗浄した。

c) o-アニシジン重合膜およびo-クロロアニリン重合膜作製⁽⁵⁾

電解液には 0.1 mol dm^{-3} のモノマーを含んだ $2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液 40 ml を使用した。掃引電位範囲は $-0.1 \sim 0.8 \text{ V vs. SCE}$ で, 掃引速度は 50 mV s^{-1} とした。それぞれの重合膜は作製後ただちに 0 V vs. SCE に保持して脱ドーピングした後, セルから取り出し, モノマーの含まれていない脱気した電解液で洗浄した。

d) *o*-アミノベンゾニトリル重合膜作製⁽⁶⁾

電解液には 0.5 mol dm^{-3} の*o*-アミノベンゾニトリルを含んだ $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ 水溶液40mlを使用した。掃引電位範囲は $-0.2 \sim 0.9 \text{ V vs. SCE}$ で、掃引速度は 50 mV s^{-1} とした。*o*-アミノベンゾニトリル重合膜は作製後ただちに 0 V vs. SCE に保持して脱ドーピングした後、セルから取り出し、*o*-アミノベンゾニトリルの含まれていない脱気した電解液で洗浄した。

2.2.3 電気化学測定

作製したアニリン系重合膜は洗浄後、直ちに電気化学測定に使用した。

評価に使用したセルは無隔膜一室セルで、最初の電気化学測定はアニリン系重合膜の酸化ピークが半減するまで電位掃引による連続した酸化還元を行った。この時に使用した電解液は、 $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液である。

次に、同様の方法で作製した別のアニリン系重合膜に対して電解液を弱酸性 (pH6.2) の緩衝液、弱アルカリ性の緩衝液 (pH 8.0) の順に変え、それぞれの緩衝液中におけるサイクリックボルタンメトリーをおこなった。最後に電解液を $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液に変えてサイクリックボルタンメトリーをおこなった。

それぞれのアニリン系重合膜の掃引電位範囲は、重合膜作製時と同一の電位範囲とし、掃引速度は 50 mV s^{-1} とした。

2.3 結果および考察

まず最初に、それぞれのアニリン系重合膜を作製後、第一回目の掃引におけるサイクリックボルタモグラムの酸化ピーク電流 (i) を指標として電極活性の評価を行った。また、 $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中、過酸化の起こらない電位範囲におけるアニリン系重合膜の酸化還元を繰り返し行い、酸化ピーク電流が半減するまでの掃引回数 (t) を重合膜の安定性の指標とした。ただし、*o*-アミノベンゾニトリル重合膜は作製後ただちにモノマーを含まない電解液に移した時点で不活性化していることがわかったので、この重合膜だけは上記の電気化学測定を行わなかった。それぞれのアニリン系重合膜は弱酸性緩衝液 (pH 6.2) や弱アルカリ性緩衝液 (pH 8.2) 中では完全に不活性化したが、 0.2 mol

dm³ H₂SO₄ 水溶液に移すと一部の重合膜は再活性化することがわかった。なお、*o*-クロロアニリン重合膜の場合は完全に不活性化され、いかなる処理によっても再活性化しなかった。なお、再活性化の度合はサイクリックボルタモグラム上の酸化ピーク電流の%回復率 (*r*) で評価した。

ここまでに調べたアニリン系電解重合膜の電気化学的性質をTable 2.1 に示す。上記に示したとおり、*i* , *t* , *r* の値はそれぞれの重合膜の電極活性, 安定性および再活性化の度合を示す。

Table 2.1 Electrochemical properties of polyaniline films.

Entry	R	<i>i</i> / mA cm ⁻²	<i>t</i> / times	<i>r</i> / %
1	OMe	63	180	35
2	H	4	80	70
3 ^(a)	H	7	100	10
4	Cl	1	70	—
5	CN	0	— ^(b)	— ^(b)

(a) Prepared in LiClO₄ / MeCN. (b) Could not be measured.

Table 2.1 のEntry 1 に示したように、電子供与基を有した*o*-アニシジン重合膜が最も高い電極活性 (*i* = 63 mA cm⁻²) を示し、繰り返した酸化還元に対して最も高い安定性 (*t* = 180 times) を示すことがわかった。一般に、電子供与基は還元状態と中性状態におけるアニリン重合膜の電子密度を増加させ、その結果アニリン重合膜は酸化されやすくなる。このことがアニリン重合膜の電極活性を高くしている原因である。また、電子供与基には酸化状態におけるアニリン重合膜の求電子性を低下させる働きがあるので、水による求核攻撃を抑制させている。原田らによって電解重合膜の不活性化は求核種によることが明らかにされている⁽⁷⁾ことから、電子供与基の電子的作用によって連続した酸化還元に対する安定性を高めていることがわかる。

一方、これらのアニリン系重合膜はpH 6~8の緩衝液 (KH₂PO₄ - NaOH) で完全に

不活性化した。これらの緩衝液中では水の求核性が増加すると同時に、 H^+ よりかさ高いカチオン (Na^+ , K^+) も溶存することになる。したがって、酸化状態における水による不可逆な求核攻撃による不活性化が起こると同時に、原田らの研究⁽⁷⁾によって明らかにされたことだが、重合膜マトリックス中へのカチオンの不可逆な挿入によっても不活性化が起こったことを示している。実際、不活性化した重合膜を $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中に移すとアニジン重合膜では初期のピーク電流に対する再活性化 ($r=35\%$) が起こったことからわかる。

酸性媒体中で作製した未置換アニリン重合膜は低い電極活性と安定性を示しているが、再活性化の度合 ($r=70\%$) は非常に高い (Entry 2)。一方、非水媒体中で作製した未置換アニリン重合膜は酸性媒体中で作製したものよりやや高い電極活性と安定性を示したが、再活性化の度合は低かった (Entry 3, $r=10\%$)。その原因の一つとして、重合膜を緩衝液に移して酸化還元を繰り返したとき、網目状の重合膜マトリックス中に H^+ より大きな Na^+ や K^+ が水溶液系で作製した重合膜より強く取り込まれ、再活性化を妨げた⁽⁷⁾と考えている。

電子求引基 (Cl) をもつアニリン重合膜は非常に低い電極活性と安定性を示し (Entry 4), Cl基より電子求引性が強いCN基をもったアニリン重合膜は活性を示さなかった (Entry 5)。一般に、電子求引基は還元状態におけるアニリン重合膜の電子密度を低下させるので、重合膜は酸化されにくくなる。このことが作用して低い活性を示す一因となった。また、電子求引基はアニリン重合膜の求電子性を高める働きがあるので、その結果、酸性溶液中でさえ水の求核攻撃を促進させている。そのため、この種の重合膜の安定性を低くさせる一因となった。

以上の結果から、電極活性が高く、電気化学的に安定性が高いポリアニリン重合膜の分子設計のガイドラインとして、アニリンモノマーのオルト位への電子供与基を導入することが推奨される。直接オルト位へ電子求引基を導入すると逆の効果をもたらすので、間接的に導入するなどの工夫が必要である。

2.4 結論

オルト置換基がアニリン系重合膜の電極活性と電気化学的酸化還元の繰り返しに与える影響について以下のことが判明した。すなわち、オルト位に電子供与基を導入することによりそのアニリン系重合膜は高い電極活性と酸化還元の繰り返しに対して高い安定性を示す重合膜となる。電子求引基を導入した場合には逆の特性を持った重合膜となる。言い換えれば、高い電極活性と高い安定性を持つオルト置換アニリン系重合膜を設計する場合には、電子供与基を導入すればよい。オルト位に電子供与基を導入することによって重合膜の電子密度を向上させて電極活性を高めると同時に、重合膜自身の不活性化の原因となる求電子性を低下させて重合膜の不活性化を抑制するからである。

References

- (1) ダイヤモンド社 技術情報編集部, 化学と工業, **48**(11), 1375(1995).
- (2) Naotake Sato and Tsutomu Nonaka, *Chem. Exp.*, **7**(6), 433(1992).
- (3) 国立天文台編, “理科年表”, 丸善株式会社, 東京, 1990, p455.
- (4) M. C. Miras, C. Barbero, R. Kötz, and O. Haas, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 355(1991).
- (5) S. Gattarin, L. Doubova, G. Mengoli, and G. Zotti, *Electochim. Acta*, **33**, 1077(1988).
- (6) M. Sato, S. Yamanaka, J. Nakaya, and K. Hyodo, *J. Chem. Soc., Chem., Commun.*, **1991**, 650(1991).
- (7) H. Harada, T. Fuchigami, and T. Nonaka, *J. Electroanal. Chem.*, **303**, 139(1991).

第3章 ポリピロール系電解酸化重合膜の電気化学活性の評価と制御

3.1 緒言

第2章において、アニリン電解重合膜の置換基の効果は以下の二点に深く関与していることが明らかとなった。

- (i) 電極活性
- (ii) 酸化還元の繰返しに対する安定性

すなわち、電子供与基がオルト位に置換されているアニリン重合膜は高い電極活性を示すとともに、連続した酸化還元の繰返しに対して高い安定性を示し、電子求引基の場合はその逆の特性を示すことがわかった。

本章では、導電性高分子の中でもとりわけ盛んに研究されているポリピロール系電解酸化重合膜（以下、ピロール系重合膜）に対し、次の事項について検討した。

- (a) 酸化重合時の掃引電位範囲の影響
- (b) 酸化重合膜作製時の通電量の影響
- (c) 支持電解質カチオンの影響
- (d) 置換基の影響

(a) では電位掃引法によって電解重合膜を作製するときの酸化側の折り返し電位 (E_A) を固定し、還元側の折り返し電位 (E_C) を変化させた。このことにより作製された膜のドーピング量を変化させた。その操作が重合膜の電気化学特性に対して与える影響について検討したものであり、3.3.1節に詳細を述べた。

(b) では同一の掃引電位範囲で重合膜を作製する時の通電量、すなわち重合膜の厚さが重合膜の電気化学特性に対して与える影響について検討したもので、3.3.2節に詳細を述べた。

(c) ではピロール系電解重合膜の作製時、および評価時に使用するカウンターアニオンを同一 (ClO_4^-) にしてカウンターカチオンの種類を変えた (Na^+ と Et_4N^+)。そのことが重合膜の電気化学特性に対して与える影響について検討したものである。もともとピロール系重合膜はアニオンドーピング性のものであると考えられていたが、原田らをはじめ

めとする最近の研究⁽¹⁾でカチオンもドーピングされることが判明した。その点に着目してこの研究を行った。3.3.3節に詳細を述べた。

(d)では、(a)～(c)それぞれの事項について、ピロールの1～3位への置換基効果に関しても検討したが、置換基としてはこの研究で掃引する電位範囲内で安定なアルキル基とエステル基、アセチル基およびニトロ基を選択した。

(e)では、(a)～(d)の結論を踏まえてピロール系重合膜の分子設計に対する一般的指針を提案した。その詳細は3.4節で述べた。

本章ではピロール系重合膜の失活（不活性化）を次の三つに分けて考えている (Fig. 3.1)⁽¹⁾。

(1) 過酸化による膜の破壊

(2) 酸化還元を繰り返すことによって起こるレドックスピークのポジティブシフトを劣化

(3) レドックスピーク電流の減少を不活性化

本章ではピロール系電解重合膜の特性について (a)～(d)の検討をし、(1)～(3)に分類して詳細を述べる⁽²⁾。

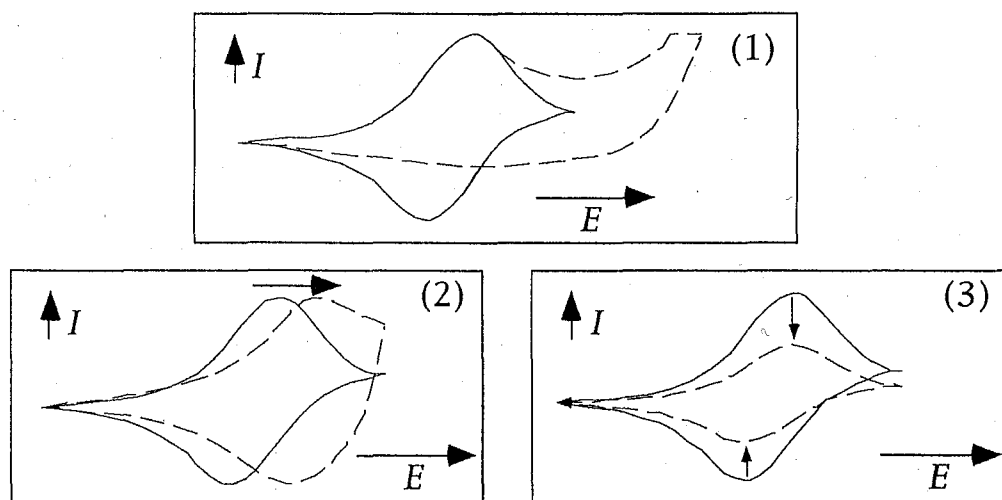


Fig. 3.1 Deformation of cyclic voltammograms during repeated oxidation / reduction cycles.

(1) Destroy, (2) deactivation, (3) degradation of anodically-polymerized films.

3.2 実験方法

3.2.1 試薬および装置

【 試 薬 】

電解重合用のモノマーとしては、ピロール、1-メチルピロール、1-エチルピロール、1-n-プロピルピロール、1-t-ブチルピロール、1-アセチルピロール、1-ピロールカルボン酸メチル、2-エチルピロール、2-アセチルピロール、3-エチルピロール、3-アセチルピロール、3-t-ブチルピロールおよび3-ニトロピロールの13種を使用した。ピロール、1-メチルピロールおよび1-エチルピロールは市販の試薬を単蒸留してから使用した。1-t-ブチルピロール、2-エチルピロール、2-アセチルピロールおよび3-ニトロピロールは市販の試薬をそのまま使用した。また、それ以外の試薬は後に示す方法で合成した。

これらのピロール誘導体以外に電子供与基を持つ誘導体の合成についても検討したが、分子の安定性が非常に低い⁽³⁾ということから断念した。

支持電解質として使用した過塩素酸テトラエチルアンモニウムは後に示す方法で合成し、減圧加熱乾燥した後、脱水アセトニトリルを溶媒として、40mmol dm⁻³ の溶液にした。なお、脱水アセトニトリルは市販品に水酸化カルシウムを加えて窒素下で6時間還留した後、蒸留して調製した。

【 装 置 】

電解酸化重合膜の作製とその電気化学特性の評価には potentiostat/galvanostat HSB-151 (北斗電工社)、通電量の測定には coulomb/amperehour meter HF-201 (北斗電工社) を使用した。サイクリックボルタモグラムは x-y recorder F-35 (理研電子社) で記録した。

【 ピロール誘導体および過塩素酸テトラエチルアンモニウムの合成 】

a) 1-n-プロピルピロール⁽⁴⁾

水酸化カリウム3.37g (60mmol) にジメチルスルホキシドを30ml加え、5分間攪拌した。その混合液中にピロールを1.00g (15mmol) 加え、60分間攪拌した後、臭化n-プロピルを3.75g (30mmol) 加え、60分間攪拌した。水を加えて反応を停止させた後、エーテルで6回抽出し、有機相を飽和食塩水で洗った。その有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、クーゲルロアで蒸留 (25mmHg, 65°C) した。

Yield; 887mg (8.12mmol, 55%)

b) 1-アセチルピロール⁽⁵⁾⁽⁶⁾

カリウムt-ブトキシド3.70g (33.0mmol) をベンゼン30mlに溶かし、これにピロールを2.00g (29.8mmol) を加え、窒素下で1時間還留した。反応液を放冷した後、クロロアセチルを2.59g (33.0mmol) 加えた。これを窒素下で16時間攪拌した後、4時間還留した。この溶液に水を加えて反応を停止させた後、有機相を分離し、水相を酢酸エチルで抽出した。混合した有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を除去し、クーゲルロアで蒸留をした (13mmHg, 70°C)。

Yield; 768mg (7.04mmol, 24%)

c) 1-ピロールカルボン酸メチル⁽⁵⁾⁽⁶⁾

カリウムt-ブトキシド1.68g (14.9mmol) をベンゼン30mlに溶かし、これにピロールを1.00g (14.9mmol) 加え、窒素下で1時間還留した。反応液を放冷した後、クロロギ酸メチルを1.41g (14.9mmol) 加えた。これを窒素下で16時間攪拌した後、4時間還留した。この溶液に水を加えて反応を停止させた後、有機相を分離し、水相を酢酸エチルで抽出した。混合した有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を除去し、クーゲルロアで蒸留をした (13mmHg, 70°C)。

Yield; 558mg (4.46mmol, 30%)

d) 1-トシルピロール⁽⁶⁾

カリウム *t*-ブトキシド25.6g (228mmol) のベンゼン溶液300mlにピロール15.3g (228mmol) を加え、窒素気流下で1時間還留した。その溶液を放冷した後、塩化パラトルエンスルホン酸43.4g (228mmol) 加え、窒素気流下で16時間攪拌した後、4時間還留した。この溶液に水を加えて反応を停止させた後、有機相を分離し、水相をジクロロメタンで抽出した。飽和食塩水で混合した有機相を洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧除去した後、*n*-ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒系で再結晶を行い、精製した。

Yield; 39.6g (179mmol, 79%)

e) 3-アセチルピロール⁽⁷⁾

1, 2-ジクロロエタン100mlに95%塩化アルミニウム8.44g (60mmol) を加えた懸濁溶液に無水酢酸3.18g (30mmol) を加え、10分間攪拌した。これに1-トシルピロール2.21g (10mmol) の1, 2-ジクロロエタン溶液5mlを加え、2時間攪拌した。反応液を氷水に加えて反応を停止させた後、有機相を分離し、水相をジクロロメタンで抽出した。混合した有機相を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧除去した後、トルエン溶媒系で再結晶を行い、精製した。

これをNaOH水溶液で加水分解して脱トシル化し、カラムクロマトグラフィーによって精製した (*n*-ヘキサン, 酢酸エチル混合溶媒)。

Yield; 964mg (8.83mmol, 88%)

f) 3-エチルピロール⁽⁸⁾

40mlの無水エーテル中に300mg (7.9mmol) の水素化リチウムアルミニウムを加えたスラリーに3-アセチルピロールを445mg (4.1mmol) 加え、窒素気流下で45分間還留した。酢酸エチルを加えて余分の水素化リチウムアルミニウムを失活させた後、エーテルで溶媒抽出を行った。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を除去し、クーゲルロアで蒸留をした (14mmHg, 65°C)。

Yield; 153mg (1.6mmol, 40%)

g) 3-*t*-ブチルピロール⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

95%塩化アルミニウム9.85g (22.6mmol) のジクロロメタン懸濁液25mlをよく攪拌しながら氷浴でよく冷却し、これに1-トシルピロールを5.00g (22.6mmol) 加えた。この混合液中に臭化-*t*-ブチルを4.11g (30mmol) を加えた後、室温まで温めて4.5時間攪拌した。この反応溶液を氷水中に注ぎ込んで反応を停止させ、有機相を分離し、水相をジクロロメタンで抽出をした (Crude; 4.95g, 79%)。

この粗精製物を25mlのTHFと25mlのTriton B (40%水溶液) の混合溶液に加え、41時間還留した後、有機相を分離し、水相をエーテルで抽出した。混合した有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を除去しクーゲルロアで蒸留をした (14mmHg, 90°C)。

Yield; 971mg (7.88mmol, 35%)

h) 過塩素酸テトラエチルアンモニウム⁽¹¹⁾

臭化テトラエチルアンモニウム45.1g (213mmol) に70mlの一次蒸留水を加えた後、この溶液に70% HClO₄ 18ml (220mmol) を加えた。そこで生じた白色沈殿をろ別し、水で再結晶した。

Yield 35.5g (165mmol, 77%)

3.2.2 ピロール系重合膜の作製

作用極と対極には白金板電極 (1 x 1 cm²) を使用し、参照電極には飽和甘こう電極 (以下, SCE) を使用し、無隔膜一室セルで電解酸化した。作用極の前処理は次のように行った。蒸留水で湿らせた研磨布上、直径1 μmのアルミナ粉末で研磨して平滑にした。これを超音波洗浄器で洗浄後、アセトンおよび蒸留水で洗浄して乾燥し、直ちに使用した。

それぞれのピロール系重合膜の作製には無隔膜一室セル中で電位掃引法を用いた。

ピロール系重合膜の合成に使用した電解液は0.05 mol dm⁻³ モノマーを含んだ0.1 mol dm⁻³ Et₄NClO₄アセトニトリル溶液 40mlである。ただし、3-エチルピロール重合膜の作製時には合成したモノマーの量の問題上、電解液を10mlにした。それぞれの電解液は乾燥窒素を15分間通してから使用した。

それぞれのピロール系重合膜の作製に電位掃引法を用いたが、掃引電位範囲の酸化側の折り返し電位 (E_A) はモノマーの種類に応じて固定し、還元側の折り返し電位 (E_D) は $-0.4, 0.0, 0.4V$ の3段階に設定した。なお、 E_A における定電位電解でも作製したので、それぞれのピロール系重合膜は4種類合成した。ピロール系重合膜の作製時に通電した酸化電流は $0.2 C cm^2$ に統一し、作製時の第一掃引の電流が同一になるように E_A は次のように設定した。無置換ピロール, $0.81 V$; 1-メチルピロール, $0.85 V$; 1-エチルピロール, $0.95 V$; 1-n-プロピルピロール, $0.98 V$; 1-t-ブチルピロール, $1.09 V$; 1-アセチルピロール, $1.04 V$; 1-ピロールカルボン酸メチル, $1.18 V$; 2-エチルピロール, $0.8 V, 0.9 V, 1.2 V$; 2-アセチルピロール, $1.5 V$; 3-エチルピロール, $0.865 V$; 3-アセチルピロール, $1.23 V$; 3-t-ブチルピロール, $0.92 V$ 。ただし、3-ニトロピロール重合膜の作製時には工夫が必要であったので、詳細については3.3節に述べた。

3.2.3 電気化学測定

作製したピロール系重合膜はモノマーを含まない電解液で洗浄後、直ちに電気化学測定に使用した。電気化学測定はサイクリックボルタンメトリーでおこなった。

評価に使用したセルは無隔膜一室セルで、電解液は $0.1 mol dm^{-3} Et_4NClO_4$ アセトニトリル溶液である。それぞれのピロール系重合膜評価時の掃引電位範囲の還元側電位は $-0.70 V / SCE$ に固定し、酸化側の折り返し電位はピロール重合膜の種類に応じて次のように設定した。無置換ピロール, $0.50 V$; 1-メチルピロール, $0.70 V$; 1-エチルピロール, $0.85 V$; 1-n-プロピルピロール, $0.90 V$; 1-アセチルピロール, $0.70 V$; 1-ピロールカルボン酸メチル, $0.70 V$; 2-アセチルピロール, $1.50 V$; 3-エチルピロール, $0.50 V$; 3-アセチルピロール, $1.00 V$; 3-ニトロピロール, $2.00 V$ 。

3.3 結果および考察

3.2.2 節に示したピロール誘導体の電解重合を試みたところ、1-t-ブチルピロール重合膜、3-t-ブチルピロール重合膜および2-エチルピロール重合膜は得られなかった。前二者の場合はt-ブチル基の立体障害のために重合できないということをCPK分子モデルで確認した。2-エチルピロールの場合は、ピロール系重合膜におけるモノマーユニット間の結

合部位である2-位がエチル基によってブロックされているためである。

また、2-アセチルピロール重合膜および3-ニトロピロール重合膜は得られたが、電気化学測定に関しては触れなかった。その理由を次に述べる。

2-アセチルピロール重合膜の作製には成功した。2-エチルピロールとは異なり、このモノマーの2-位には強力な電子求引基であるアセチル基に置換されている。そのため他のピロール誘導体とはピロール環内の電子密度分布がおおきく異なっている。その結果、一般のピロール重合膜とは異なる位置で重合している可能性が高い。

この重合膜のサイクリックボルタモグラムではわずかなレドックスピークが見られたが、多数回にわたる酸化還元の繰り返しに対してとうてい耐えられるものではなかった(2回目以降の掃引では酸化還元ピークはなくなった)。したがって、この膜に関しては他の電気化学測定の対象から除外した。

3-ニトロピロール重合膜の場合、作製するにあたって、次のような工夫が必要であった。電位掃引法における還元側の設定電位はニトロ基が還元されないような電位(この場合のニトロ基の還元電位は -1.7 V vs. SCE)よりポジティブであれば問題はなかった。 E_A はまずはじめ 1.6 V vs. SCE に設定した。 1.6 V における電流が流れなくなるまで電位掃引を繰り返し、その次に E_A をよりポジティブな電位、 1.7 V に設定した。同様にして E_A の設定を 1.8 V , 1.9 V の順によりポジティブな電位に設定した。この方法を使わず、 E_A を 1.6 V に固定したままでは重合膜は得られなかった。逆に最初から E_A をよりポジティブな電位に設定すると装置の許容電気量以上の電流が流れてしまうので、膜を作製することはできなかった。

重合膜が得られるような上記の方法ではこの研究の目的を達成するための重合膜作製時の E_A を固定することはできない。そこで、3-ニトロピロール重合膜の電気化学的性質については触れなかった。

3.3.1 酸化重合時の掃引電位範囲の影響

ピロール重合膜の電気化学特性から次の三種類に分類できることがわかった。

- (1) 無置換ピロール重合膜および3-置換ピロール重合膜
- (2) 1-アルキル置換ピロール重合膜

(3) 1-電子求引基置換ピロール重合膜

この分類にしたがってそれぞれのピロール重合膜の電気化学特性について述べる。

(1) 無置換ピロール重合膜および3-置換ピロール重合膜

Figure 3.2 に、さまざまな電位範囲 ($E_C - E_A$) で作製した無置換ピロール重合膜の活性 (酸化ピーク電位; E_{pa} , 酸化ピーク電流; i_{pa} , 還元ピーク電位; E_{pc} , 還元ピーク電流; i_{pc}) と安定性についてまとめた結果を示した。

さまざまな置換基を有するピロール重合膜のうちでも、無置換ピロール重合膜および3-エチルピロール重合膜のレドックスピーク電位はいずれの作製条件においても他のピロール重合膜に比べてネガティブであった。無置換ピロール重合膜のモノマーユニットには立体的障害となる置換基が存在しないため、酸化されやすく、還元もされやすいためである。3-エチルピロール重合膜の場合はピロール重合膜に立体障害を与えにくい3-位に電子的寄与の小さいエチル基しか存在しないからである。

Figure 3.2 (a) と3.2 (b) に示したように、 $E_C = -0.4$ V と 0.4 V で作製した重合膜はもっとも正の E_{pa} を示し、同時にもっとも負の E_{pc} を示した。それに対し、 $E_C = -0.81$ V で作製した重合膜は酸化に対しても還元に対してももっとも大きなピーク電流を示した (Fig. 3.2 (c) と Fig. 3.2 (d))。また評価時の掃引回数 $N > 50 - 100$ の範囲で安定であった。

上記と同じような結果は3-エチルピロール重合膜でも得られた。

重合膜作製時の E_C をポジティブにするほどレドックスピーク電位はネガティブになると同時に酸化還元の繰り返しに対して安定性が高くなることがわかった。これらの現象は作製条件に依存する重合膜の緻密さに起因しているのであろう。電位掃引法で重合膜を作製する場合、 E_C がポジティブであるほど重合膜の構造は粗くなり⁽¹²⁾、ドーピング・脱ドーピングの速度は促進される⁽¹³⁾。言い替えれば、膜中から脱ドーピングきなくなったアニオン電荷を電氣的に中和するためカチオンが入り込んで固定化されにくい。すなわち、膜の不活性化が起こりにくくなるのである。その結果、重合膜作製時の E_C をポジティブにした膜は作製時とともに不活性化がほとんど起こっていないので、酸化ピーク電位はネガティブであり、酸化還元の繰り返しに対して高い安定性を示したのである。

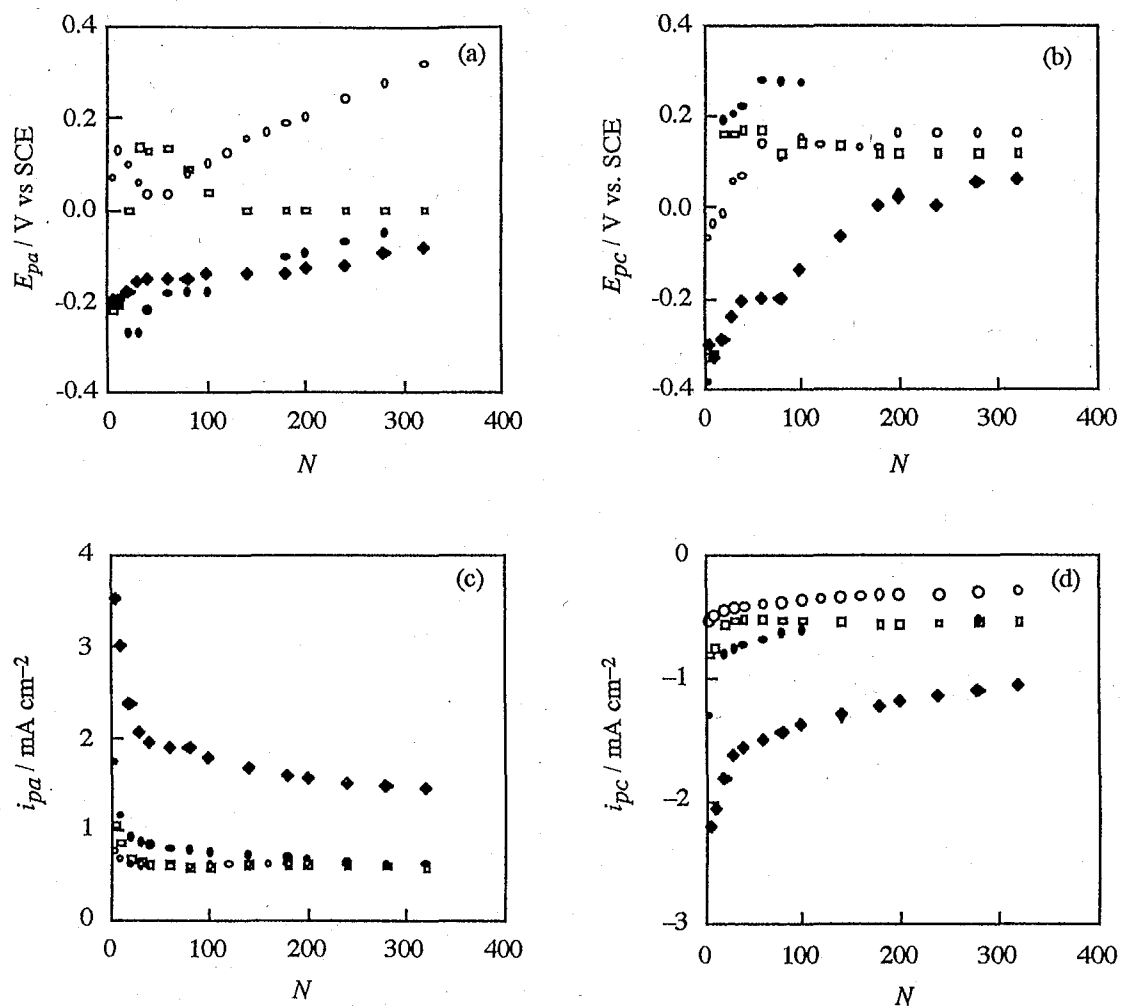
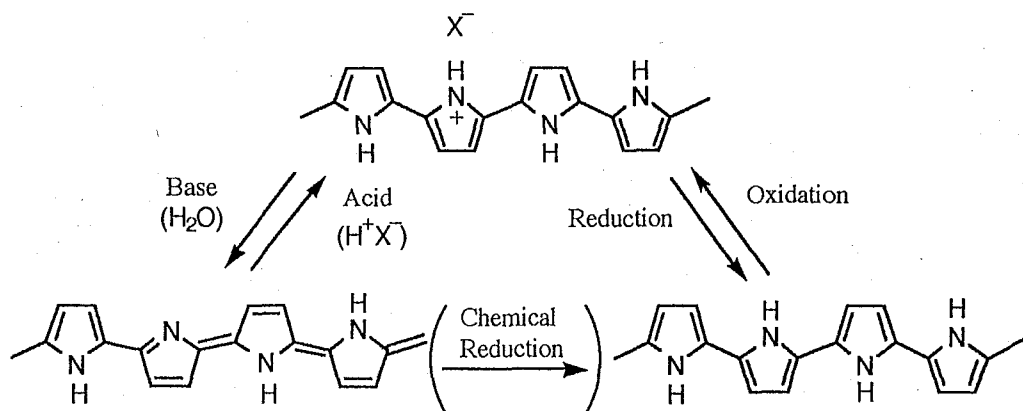


Fig. 3.2 Influence of potential sweeping range for poly(unsubstituted pyrrole) preparation on the activity and stability.
 $Q=0.20 \text{ C cm}^{-2}$, $E_p=0.81 \text{ V vs. SCE}$,
 $E_C=-0.40 \text{ V vs. SCE}$ (\circ), 0.0 V vs. SCE (\square), 0.40 V vs. SCE (\bullet),
 0.81 V vs. SCE (\blacklozenge).

還元ピーク電位の酸化還元の繰り返しに対する安定性は重合膜作製時の E_c の依存性をまったく示さなかった。モノマーユニットの1-位の水素原子は重合膜が酸化されたとき、下記のスキームに示したようにプロトンとなって脱離することが原因ではないかと考えている⁽¹⁴⁾。



ここに示した H_2O は電解液中に含まれているトレース量の水である。この酸化状態の膜が還元されるためには化学プロセスであるプロトン化が不可欠である。このプロセスがあるため、酸化還元の繰り返しに対する還元電位の安定性は重合膜の作製条件に依存しなかったと考えている。

酸化還元の繰り返しに対するレドックスピーク電流の安定性はそれぞれそのグラフの傾きとなるが、その傾きは重合膜作製時の E_c をよりポジティブにした膜ほど急になっていることがわかった。これも上記に述べたように重合膜の構造が関与していると考えられる。すなわち、重合膜の作製条件によって構造が粗くなった膜はより多くの活性点が溶媒と界面を作るので、ドーピング・脱ドーピングが促進される。しかし、膜の構造上、求核種もドーピングされやすくなっている。そのため、重合膜が求核攻撃されやすく、劣化しやすくなっているのである。

(2) 1-アルキル置換ピロール重合膜

1-アルキル置換ピロール重合膜は無置換ピロール重合膜および3-置換ピロール重合膜の電気化学特性とは異なる挙動を示した。その特性をよく示した3-エチルピロール重合膜の活性 (E_{pa} , i_{pa} , E_{pc} , i_{pc}) と安定性についてまとめた結果をFigure 3.3 に示した。

これらの重合膜は非常によく似た電気化学特性を示した。モノマーユニットの構造にほとんど差がなく、ピロール環内の電子密度にもほとんど差がないためである。これらのピロール重合膜は無置換ピロール重合膜よりポジティブにレドックスピーク電位を示すことがわかった (たとえば, 1-エチルピロール重合膜の場合, $E_{pa}=0.95$ V であったが, 3-エチルピロール重合膜の場合, $E_{pa}=0.865$ V であった)。CPK分子モデルでそれぞれの分子模型をつくってみたところ, 1-アルキル置換ピロール重合膜の方が立体障害が最も大きいことがわかった。そのため, 1-アルキル置換ピロール重合膜のレドックスピーク電位がよりポジティブになったと考えられる。1-位に脱離するような水素原子が存在しないことも原因の一つである。実際に, アルキル鎖が長くなるほど立体障害が大きくなり, レドックスピーク電位がポジティブになることがわかった。

これらのピロール重合膜の掃引初期のレドックスピーク電位は無置換ピロール重合膜の場合とはまったく異なり重合条件にほとんど依存せず, 非常にシャープではあるが, 酸化還元の繰り返しに対する安定性は無置換のピロール重合膜よりも低い。

これらの重合膜には, 無置換ピロールの場合と異なり, 1-位に脱離するようなプロトンを持たないからである。すなわち, 酸化還元中に膜の構造変化は起こりにくく, 膜中へのドーピング・脱ドーピングしか起こらなかったからである。

酸化還元の繰り返しに対してこれらのピロール重合膜のレドックスピーク電位の安定性は定電位電解で作製した膜が顕著に悪かったが, 電位掃引法によって作製した重合膜は安定性に大きな差はなかった。また, レドックスピーク電流の場合は定電位電解で作製した膜が飛び抜けて大きな電流が流れているが, 電位掃引法によって作製した膜はそれほど大きな差は見られなかった。すなわち, 定電位電解で作製した重合膜は酸化還元の繰り返しに対し, レドックスピーク電位もレドックスピーク電流も不安定だが, 電位掃引法で作製した重合膜にはそのような不安定さはなかった。これらの現象は重合膜作製条件に依存

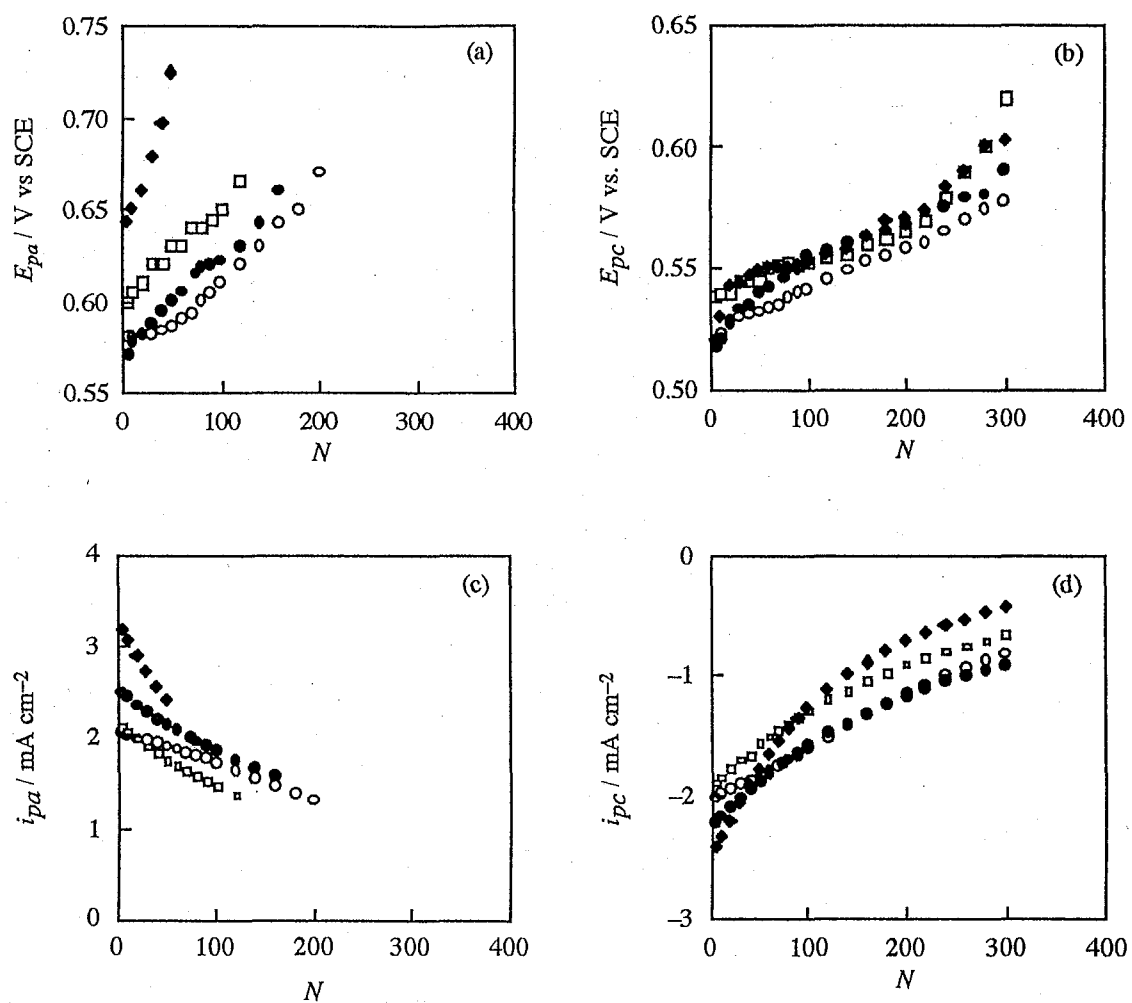


Fig. 3.3 Influence of potential sweeping range for poly(1-ethylpyrrole) preparation on the activity and stability.
 $Q=0.20 \text{ C cm}^{-2}$, $E_p=0.98 \text{ V vs. SCE}$,
 $E_C=-0.40 \text{ V vs. SCE}$ (\circ), 0.0 V vs. SCE (\square), 0.40 V vs. SCE (\bullet),
 0.98 V vs. SCE (\blacklozenge).

する膜の緻密さと支持電解質カチオンとの親和性で説明ができる。定電位電解で作製した重合膜は構造が粗くなっているため、ドーピング・脱ドーピングが促進⁽¹²⁾されて大きなピーク電流が流れると同時に求核種も取り込みやすいので劣化も起こりやすくなった。そのうえ、これらの重合膜には立体障害が大きくなる1-位にアルキル基が存在しているためアンモニウムカチオンとの親和性が無置換ピロール重合膜より高くなっている。このためアンモニウムカチオンの固定化により不活性化しやすくなっている。しかし、電位掃引法で作製した重合膜の場合はいずれのピーク電位も0.3V以上だったので、作製時に設定した E_c (0.4, 0.0, -0.4 V) では作製時のドーピング・脱ドーピングの度合に大きな差はなかった。言い替えれば、流した酸化電気量に対して電解重合に消費された酸化電気量に大きな差は生じなかったのである。そのため、作製した膜の緻密さと厚みにほとんど差は現れず、電気化学特性にほとんど差がなかったと結論づけられる。

(3) 1-電子求引基置換ピロール重合膜

筆者の知る限りではピロールの1-位に直接電子求引基を導入した重合膜の報告は今までにない。そのため、この種の重合膜の電気化学特性に関する情報はほとんどない。この報告がおそらく最初の報告である。

重合膜作製時に必要な電位は1-アルキル置換ピロール重合膜よりポジティブであった。この傾向は一般に考えられている電子求引基の効果によるものであるが、重合膜の掃引初期におけるレドックスピーク電位は1-アルキル置換ピロール重合膜に比べ、ネガティブであった。電子求引基が存在すると一般に酸化されにくくなるはずであるが、この場合は逆である。ここで起きた現象には一般的な電子求引基としての性質ではなく、次に述べるような他の性質が起因していると考えている。

共通していることはポリマーの構造に窒素原子からC=O二重結合にまで広がった π 電子共役があることである。そのため、生成した重合膜は π 電子の広がりがある他のピロール重合膜よりも広がっている。結果として、酸化還元電位がネガティブにシフトした⁽¹⁵⁾。

これらの重合膜の掃引初期におけるレドックスピーク電位は無置換ピロール重合膜と同様に作製時の E_c をポジティブにした膜ほどネガティブになった。レドックスピーク電位はいずれの膜でも0.35V以下だったので、重合膜作製時の E_c の差によって作製時のドーピング・脱ドーピングの度合に差が生じたことに起因する。言い換えれば、作製条件によって重合膜作製中にカチオンが固定化され、初めから不活性化が起きている度合が異なる膜を作製できた。そのため、作製時の E_c をポジティブにした膜ほどレドックスピークはネガティブとなった。

また、酸化還元の繰り返しに対するレドックス電位の安定性は定電位電解で作製した重合膜が非常に不安定であったが、それ以外の重合膜の間にはほとんど差が見られなかった。これらの重合膜にはC=O二重結合が存在しているのでカチオンとの親和性が高くなっている。定電位電解で作製した重合膜は粗くなっているため、ドーピング・脱ドーピングが促進⁽¹²⁾され、カチオンが膜中へ固定化されて不活性化が起こりやすくなっている。電位掃引法で作製した重合膜の間では膜の構造にあまり大きな差が生じなかったため、電気化学測定中にカチオンの固定化による不活性化に差が生じなかったためである。

これらの膜のレドックスピーク電流の掃引初期における値と酸化還元の繰り返しに対

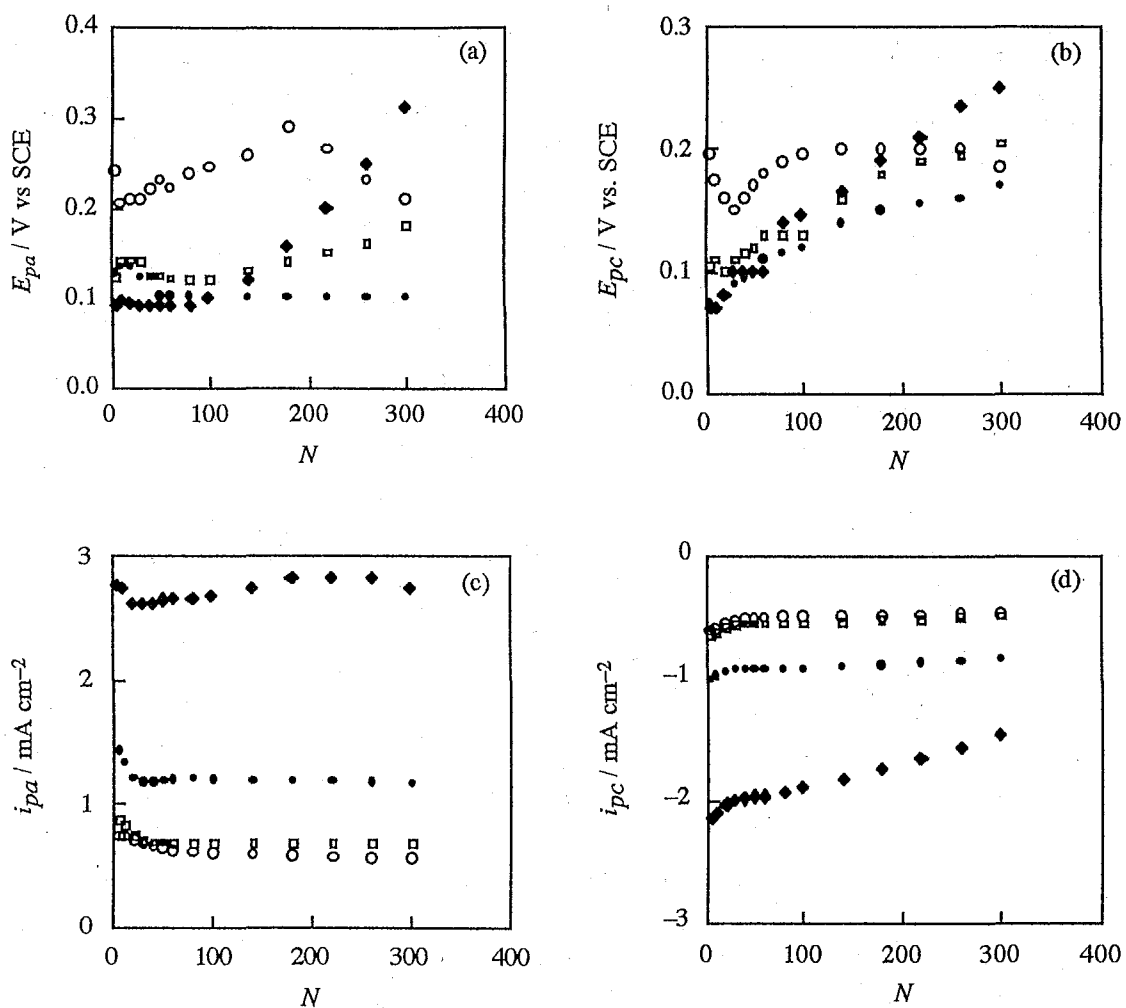


Fig. 3.4 Influence of potential sweeping range for poly(1-acetylpyrrole) preparation on the activity and stability.
 $Q=0.20$ C cm $^{-2}$, $E_p=1.18$ V vs. SCE,
 $E_C=-0.40$ V vs. SCE (\circ), 0.0 V vs. SCE (\square), 0.40 V vs. SCE (\bullet),
 1.18 V vs. SCE (\blacklozenge).

する安定性は1-アルキル置換ピロール重合膜と同様の傾向が現れた。その機構は1-アルキルピロール重合膜と同様である。

置換基の性質によるレドックスピーク電流の大きさに対する影響であるが、これらの重合膜の構造が他のピロール重合膜と同様であるとすれば次のようなことが言える。アセチル基は電子求引性を示すが、結合位が窒素原子上だったのでピロール環内に与える電子的寄与はあまりなかった。そのうえ立体障害はあまり大きくないので、無置換ピロール重合膜と同程度のレドックスピーク電流を示した。-COOMe基の場合はアセチル基よりも電子求引性が大きい上に、立体障害もアセチル基以上に大きいので、レドックスピーク電流がかなり低下した。

3.3.2 酸化重合膜作製時の通電量の影響

作製時の通電量を規制した ($Q=0.10\sim 0.60\text{ C cm}^{-2}$) さまざまなピロール重合膜の E_{pa} , E_{pc} , i_{pa} および i_{pc} を Table 3.1 に示した ($N=150$)。

通電量 $Q=0.40\text{ C cm}^{-2}$ で作製した1-エチルピロール重合膜がもっとも強い酸化力を示した ($E_{pa}=0.75\text{ V}$) が, もっとも強い還元力を示したのは通電量 $Q=0.60\text{ C cm}^{-2}$ 無置換のピロール重合膜である ($E_{pc}=-0.15\text{ V}$)。また酸化還元反応に対するもっともおおきな許容量 (i_{pa} および i_{pc}) を示したのは1-エチルピロール重合膜である。

いずれのピロール重合膜の安定性は作製時の通電量はまったく影響していなかった。しかしながら, 作製時の通電量 $Q=0.40, 0.60\text{ C cm}^{-2}$ とした場合, 電子求引基を置換基として有しているピロール重合膜は, 掃引回数150回以下で酸化ピークが消失してしまった。そのような通電量では, 一般に厚い重合膜が得られる。すなわち, 酸化ピーク電流は大きい。しかしながらこの重合膜の場合, 多重掃引に対する安定性は低かった。

厚い重合膜の場合, 基板電極表面からもっとも離れた電解液界面の膜構造は緻密になっていないことを考える必要がある。緻密ではない重合膜は, 作製中にバルク液由来のアニオンドーピングや求核種による重合膜の破壊も同時に起こしやすい。そのため多重掃引では失活しやすくなっているものであろう。

電解重合膜のレドックス反応では一般に, $E_{pa} > E_{pc}$ である。しかしながら, $Q=0.10\text{ C cm}^{-2}$ で作製した1-エチルピロール重合膜では $E_{pa} = E_{pc}$ ($=0.7\text{ V}$) という大変興味深い結果が得られた。電気化学の分野における動力的見地からも速度論的見地からもこの重合膜の酸化還元系は完全に可逆である。さらに興味深いことに, 3-エチルピロール重合膜と3-アセチルピロール重合膜では, それぞれ $E_{pa} < E_{pc}$ という結果が得られた。このような結果はいままでにあまり見られない現象である⁽¹⁶⁾。

Table 3.1 Influence of amount of charge (Q) passed for polymerization on the electrochemical activity (E_{pa} , E_{pc} , i_{pa} and i_{pc}) of polypyrroles: $E_C = -0.40$ V vs SCE.

Substituent of polypyrrole	Q / C cm ⁻²	E_{pa} / V vs SCE	E_{pc} / V vs SCE	i_{pa} / mA cm ⁻²	i_{pc} / mA cm ⁻²
None ^{a)}	0.10	-0.04	0.15	0.35	-0.28
	0.20	0.16	0.13	0.60	-0.36
	0.40	0.30	0.03	0.74	-0.46
	0.60	0.12	-0.15	0.94	-0.85
3-Ethyl ^{b)}	0.10	-0.28	0.21	0.25	-0.25
	0.20	-0.30	0.18	0.44	-0.55
	0.40	-0.25	0.16	0.75	-0.85
	0.60	-0.05	0.05	1.50	-1.50
3-Acethyl ^{c)}	0.10	0.79	0.72	0.30	0.00
	0.20	0.58	0.77	0.70	-0.58
	0.40	0.68	0.80	1.30	-0.90
	0.60	0.75	0.80	2.95	-1.80
1-Methyl ^{d)}	0.10	0.46	0.42	0.30	-0.25
	0.20	0.41	0.38	0.72	-0.70
	0.40	0.43	0.40	1.35	-1.35
	0.60	0.43	0.35	1.75	-1.80
1-Ethyl ^{e)}	0.10	0.70	0.70	0.50	-0.50
	0.20	0.65	0.55	1.50	-1.40
	0.40	0.75	0.53	1.80	-1.50
	0.60	0.70	0.51	2.70	-2.20
1-Propyl ^{f)}	0.10	0.70	0.61	0.25	-0.30
	0.20	0.74	0.55	0.50	-0.43
	0.40	0.65	0.60	1.20	-1.00
	0.60	0.68	0.57	1.75	-1.50
3-Acethyl ^{g)}	0.10	0.33	0.21	0.35	-0.25
	0.20	0.28	0.20	0.55	-0.53
	0.40	— ⁱ⁾	0.08	— ⁱ⁾	-0.30
	0.60	— ⁱ⁾	0.06	— ⁱ⁾	-0.52
1-Methoxy-carbonyl ^{h)}	0.10	0.13	0.21	0.30	-0.30
	0.20	0.40	0.27	0.50	-0.35
	0.40	0.41	0.19	1.15	-0.65
	0.60	— ⁱ⁾	0.11	— ⁱ⁾	0.00

- a) $E_A = 0.81$ V vs SCE. b) $E_A = 0.87$ V vs SCE. c) $E_A = 1.23$ V vs SCE.
d) $E_A = 0.86$ V vs SCE. e) $E_A = 0.95$ V vs SCE. f) $E_A = 0.98$ V vs SCE.
g) $E_A = 1.04$ V vs SCE. h) $E_A = 1.18$ V vs SCE. i) Peak disappeared at $N < 150$

3.3.3 支持電解質カチオンの影響

ポリピロール重合膜の電気化学的反応性と安定性にはイオンのドーピングと脱ドーピング、重合膜中の泳動と非常に重要な関係がある。支持電解質アニオンの影響はよく研究されている⁽¹⁷⁾が、支持電解質カチオンの影響について検討した例はほとんどない。しかしながら電解重合膜のレドックス反応には支持電解質カチオンも大きな寄与をしていることが近年の研究で明らかにされている⁽¹⁾。そこで、電解重合膜を作製時および電気化学特性評価時における支持電解質カチオンの影響について検討した。典型的なハードカチオンである Na^+ と典型的なソフトカチオンである Et_4N^+ を使用した。

ここでも重合膜の電気化学特性（活性および安定性）から3.3.1 節と同様にさまざまなピロール重合膜を3種類に分類して詳述する。

(1) 無置換ピロール重合膜および3-置換ピロール重合膜

Figure 3.5(a) に示したように、無置換ピロール重合膜の E_{pa} は作製時のカウンターカチオンの影響を受けない。評価時に Et_4N^+ を使用すると酸化力はより強くなるが、安定性は低下した。還元力と安定性は逆の傾向を示した (Fig. 3.5(b))。

もっとも強い酸化力を示したのは Na^+ をカウンターカチオンとした系中で作製し、 Na^+ をカウンターカチオンとした系中で評価した時である (Fig. 3.5(c) と Fig. 3.5(d))。

以上のような傾向は3-エチルピロール重合膜や3-アセチルピロール重合膜のような3-置換ピロール重合膜にも見られた。

(2) 1-アルキル置換ピロール重合膜

1-アルキル置換ピロール重合膜の多重掃引における電気化学特性 (E_{pa} , E_{pc} , i_{pa} , i_{pc}) はアルキル基の長さ、カウンターカチオンの種類には関係なく非常によく似た特性を示した。つまり、連続した多重掃引回数 (N) に対してあまり高い安定性は示さなかった。その典型的な結果を Fig 3.6 に示した。

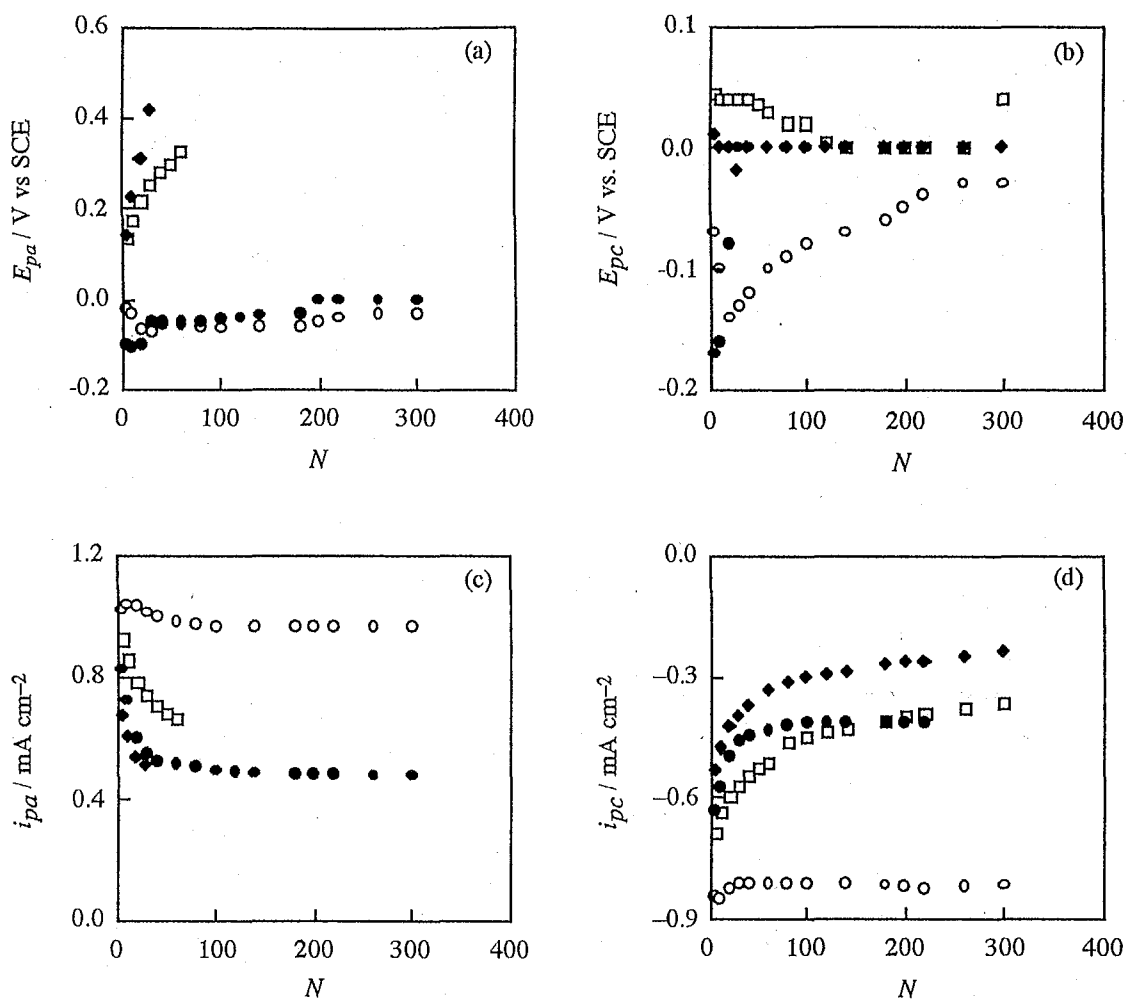


Fig. 3.5 Influence of supporting cations used for poly(unsubstituted pyrrole) preparation and evaluation on the activity and stability. $Q=0.20 \text{ C cm}^{-2}$, $E_C=-0.40 \text{ V vs. SCE}$, $E_A=0.81 \text{ V vs. SCE}$, Cations for preparation/evaluation: Na^+/Na^+ (\circ), $\text{Et}_4\text{N}^+/\text{Na}^+$ (\bullet), $\text{Na}^+/\text{Et}_4\text{N}^+$ (\square), $\text{Et}_4\text{N}^+/\text{Et}_4\text{N}^+$ (\blacklozenge).

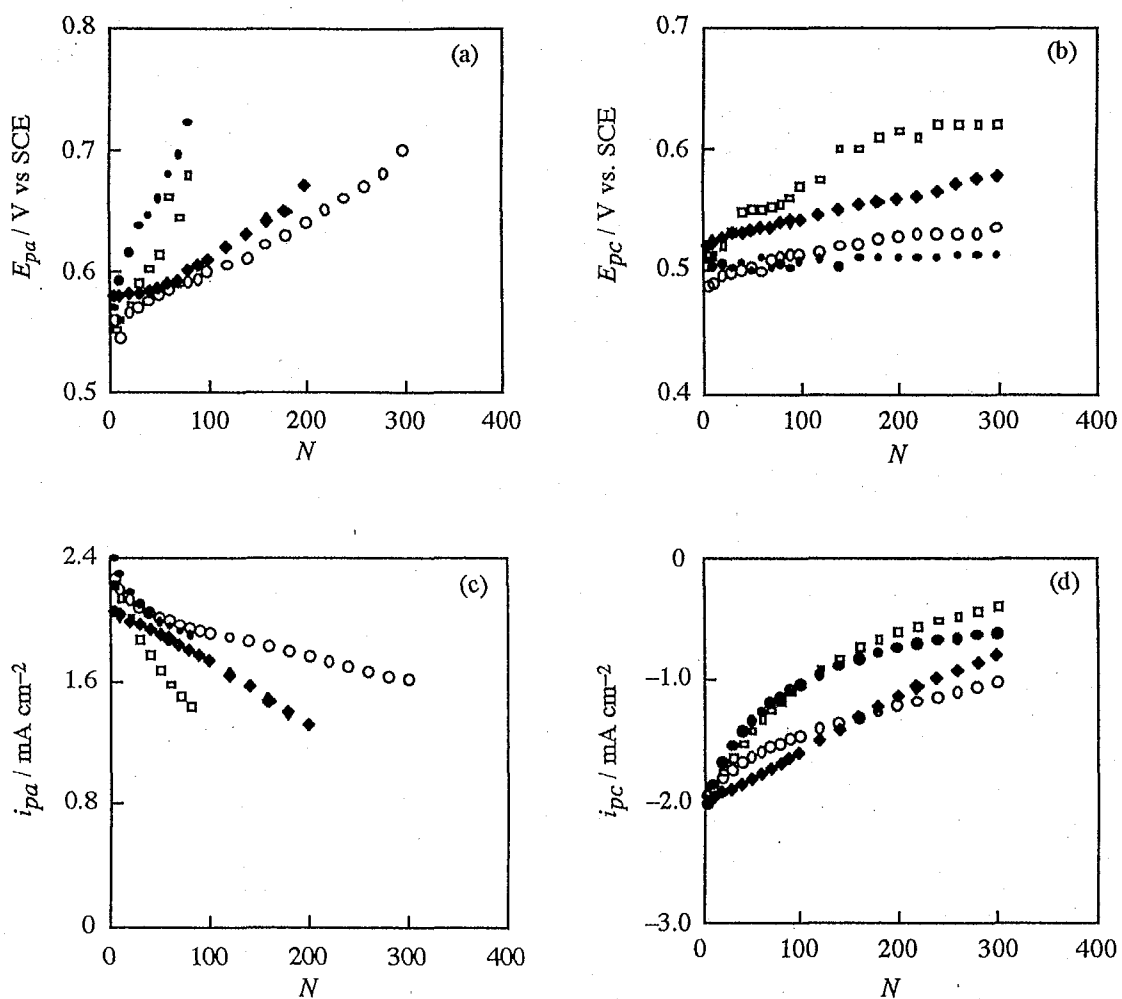


Fig. 3.6 Influence of supporting cations used for poly(1-ethylpyrrole) preparation and evaluation on the activity and stability. $Q=0.20 \text{ C cm}^{-2}$, $E_C=-0.40 \text{ V vs. SCE}$, $E_A=0.98 \text{ V vs. SCE}$, Cations for preparation/evaluation: Na^+/Na^+ (\circ), $\text{Et}_4\text{N}^+/\text{Na}^+$ (\bullet), $\text{Na}^+/\text{Et}_4\text{N}^+$ (\square), $\text{Et}_4\text{N}^+/\text{Et}_4\text{N}^+$ (\blacklozenge).

(3) 1-電子求引基置換ピロール重合膜

1-位に電子求引基を有するピロール重合膜は他のピロール重合膜とはまったく異なる電気化学特性を示した。その典型的な例を Fig. 3.7 に示した。

これらの重合膜は作製したときのカウンターカチオンの種類にかかわらず、評価時の支持電解質カチオンとして Na^+ を使用した系中で評価するとわずか20回以下の掃引回数でレドックス応答は消失する。その原因の詳細は不明であるが、次のようなことが起きているものと考えている。

1-位に存在するカルボニル基と Na^+ の親和性（配位される）が非常に高いため、一度ドーピングされたカウンターカチオンは固定化されやすい。同時に電荷中性の原理からカウンターアニオンも固定されやすい。このアニオンはドーパントとしても少なからず機能するはずである。そのため、ピロール重合膜が酸化還元されるときに大きな役割をしているアニオンの出入り（ドーピング・脱ドーピング）が起こりにくくなる。結果として、膜が不活性化してしまうのである。

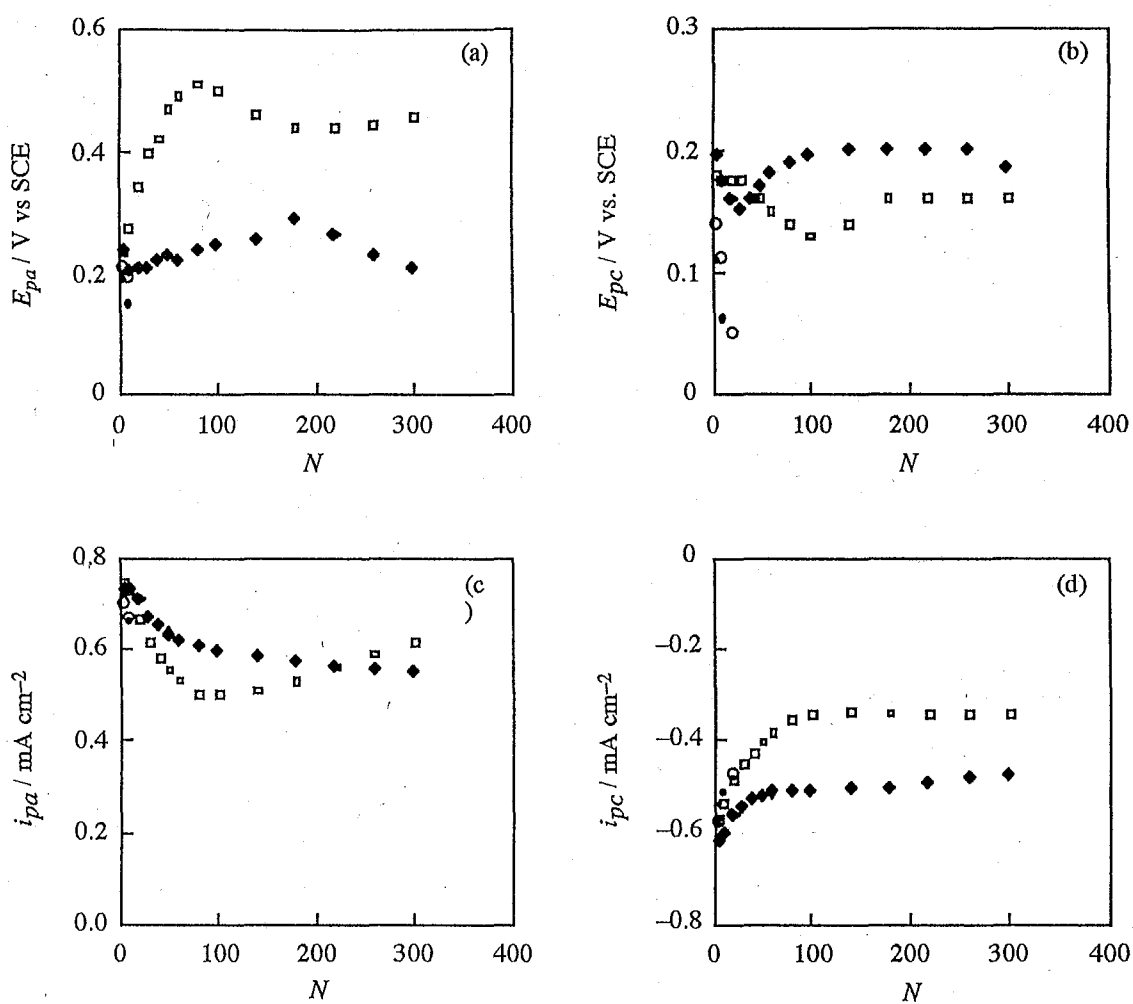


Fig. 3.7 Influence of supporting cations used for poly(1-acetylpyrrole) preparation and evaluation on the activity and stability. $Q=0.20 \text{ C cm}^{-2}$, $E_C=-0.40 \text{ V vs. SCE}$, $E_A=1.18 \text{ V vs. SCE}$, Cations for preparation/evaluation: Na^+/Na^+ (\circ), $\text{Et}_4\text{N}^+/\text{Na}^+$ (\bullet), $\text{Na}^+/\text{Et}_4\text{N}^+$ (\square), $\text{Et}_4\text{N}^+/\text{Et}_4\text{N}^+$ (\blacklozenge).

3.4 結論

ピロール系重合膜の電気化学特性は作製時に設定した E_c と置換基の性質と置換基の位置および支持電解質カチオンの種類によって制御できることがわかった。

すなわち1-位が無置換あるいは電子求引基に置換されているピロール重合膜の場合、作製時に設定した E_c をよりポジティブにするとレドックスピーク電位はよりネガティブになるが、1-アルキル置換ピロール重合膜の場合はその逆になる。また、いかなるピロール重合膜の場合でも作製時に設定した E_c をよりポジティブにした膜ほどより大きなレドックスピーク電流が流れるが、酸化還元の繰り返しに対する安定性は低下した。

1-位にアルキル基を導入することによってレドックスピーク電流に影響を与えないままレドックスピーク電位をポジティブにし、酸化還元の繰り返しに対する安定性を飛躍的に向上させる。しかし、制御できるレドックス電位の電位幅は非常に狭くなった。

また、任意の位置に t -ブチル基を導入するかあるいは、2-位にアルキル基を導入した場合は重合膜が形成されなかった。

3-位に電子求引基を導入した場合はレドックスピーク電位は飛躍的にポジティブシフトするが、1-位に電子求引基を導入した場合はポジティブシフトが小さく、レドックスピーク電流は他の重合膜より減少した。

すべてのピロール重合膜は作製時の通電量を増加させると酸化ピーク電位はよりポジティブになり、還元ピーク電位はよりネガティブになった。1-位にアセチル基やエステルのような立体障害の大きな置換基が存在しないピロール重合膜は酸化還元の繰り返しに対する安定性は作製時の通電量を増加させるとより高くなった。

レドックスピーク電流は作製時の通電量を増加させるとより大きな値を示すが、酸化還元の繰り返しに対する安定性は低くなる。作製時の E_c をよりポジティブにした膜の場合も同様の傾向を示した。このことから総合すると、膜の厚みが増加するとレドックスピーク電流は大きな値を示すが、酸化還元の繰り返しに対する安定性は低下した。

また、置換基としてより電子供与性を示すものを導入するとより電極活性が高く、安定性が高い重合膜が得られることがわかった。

重合膜のモノマーユニットの立体障害が比較的小さな無置換ピロール重合膜や3-エチルピロール重合膜、3-アセチルピロール重合膜、1-メチルピロール重合膜、1-エチルピ

ロール重合膜の電気化学特性では作製時の支持電解質カチオンの影響をほとんど受けないが、1-n-プロピルピロール重合膜や1-ピロールカルボン酸メチル重合膜のような置換基の立体障害が大きな重合膜の電気化学特性では支持電解質カチオンの影響を強く受けることがわかった。すなわち、 Na^+ 存在下で重合した方がより大きなレドックスピーク電流を示すことがわかった。

酸化還元繰り返しに対する電気化学特性はいずれのピロール重合膜においても作製時の支持電解質カチオンの影響より酸化還元されている雰囲気下に存在している支持電解質カチオンの影響を強く受けることがわかった。すなわち、 Na^+ 存在下で使用したほうが高い安定性を示した。

以上の結果から高い安定性を示すピロール重合膜の分子設計をおこなうためには、1-位に置換基を持たないことが推奨される。作製時および評価時の支持電解質カチオンは無機イオンである Na^+ を使用することが推奨される。

References

- (1) H. Harada, T. Fuchigami, and T. Nonaka, *J. Electroanal. Chem.*, **303**, 139(1991).
- (2) N. Sato, and T. Nonaka, *J. Chin. Inst. Eng.*, **24**(6), 407(1993).
- (3) A. Karpfen, P. Schuster, and H. Berner, *J. Org. Chem.*, **44**, 374(1979).
- (4) H. Heaney, and S. V. Ley, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1973**, 499(1973).
- (5) W. A. Remers, R. H. Roth, G. J. Gibbs, and M. J. Weiss, *J. Org. Chem.*, **36**, 1232(1971).
- (6) P. Hodge, and R. W. Richards, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2543(1963).
- (7) M. Kakushima, P. Hamel, R. Frenette, and J. Rokach, *J. Org. Chem.*, **48**, 3214(1983).
- (8) P. E. Sonnet, *J. Org. Chem.*, **37**, 925(1972).
- (9) H. J. Anderson, C. E. Loader, R. X. Xu, N. Lê, N. J. Gogan, R. McDonald, and L. G. Edwards, *Can. J. Chem.*, **63**, 896(1985).
- (10) R. X. Xu, H. J. Anderson, N. J. Gogan, C. E. Loader, and R. McDonald, *Tetrahedron Lett.*, **22**(49), 4899(1981).
- (11) 藤嶋 昭, 相澤 益男, 井上 徹, 電気化学測定法(上), 第一版, 技報堂, 東京, 1984, p117.
- (12) M. Fujii, Y. Saeki, K. Arii, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(11), 2501(1990).
- (13) (a) K. Naoi, and T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **135**(10), 2497(1988).
(b) L. S. Van Dyke, and C. R. Martin, *Synth. Met.*, **36**, 275(1990).
- (14) (a) E. T. Kang, K. G. Neoh, Y. K. Ong, K. L. Tan, and B. T. G. Tan, *Synth. Met.*, **39**, 69(1990).
(b) Q. Pei, and R. Qian, *Electrochim. Acta*, **37**(6), 1075(1992).
- (15) R. G. Linford, "Electrochemical Science and Technology of Polymer — 2", Elsevier Applied Science, London, 1987, p120.
- (16) (a) D. Delabouglisw, *Synth. Met.*, **51**, 321(1992).
(b) M. Lapkowski, M. Zagórski, I. Kulszewicz-Bajer, K. Koziel, and A. Pron, *J. Electroanal. Chem.*, **310**, 57(1991).
(c) G. Toulillon, and Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 51(1984).
(d) G. Zotti, and G. Schiavon, *Synth. Met.*, **31**, 347(1989).
- (17) M. M. Baizer and H. Lund Ed., "Organic Electrochemistry", 3rd Ed., Marcell Dekker, New York, 1991, p1388.

第4章 ポリ(2,3,5,6-テトラフルオロアニリン)電解酸化重合膜被覆電極におけるレドックス化学種の酸化還元応答

4.1 緒言

第2章, 第3章では電解酸化重合膜の電気化学特性(活性および安定性)におよぼす置換基, 作製条件, 使用条件等の影響について検討してきたが, 本章以降では別の観点から電解酸化重合膜の電気化学特性について検討した。

本章で使用した電解酸化重合膜は多数のフルオロ基を置換基として有するポリ(2,3,5,6-テトラフルオロアニリン)(以下, PTFA)である。この重合膜と同じように, C-F結合を多数有するポリマーは——テフロンに代表されるように——熱的にも化学的にも安定でしかも高い撥水性を示すことが知られている。この点に着目してPTFAを選んだ。

この電解酸化重合膜は Cassidy らによって作製されたもの⁽¹⁾で, ポテンシャルスイープ法による多重掃引に対して高い安定性を示すことが明らかにされている。本章では彼らの作製方法を援用した。

本研究では, サイクリックボルタンメトリーによりこの重合膜によるレドックス化学種の反応性を検討した。反応基質は, Fe(II)/(III)系レドックス化合物とヒドロキノン/キノン系レドックス化合物の二種を使用した。これらのレドックス化学種との反応性はこれらの化学種をメディエーターとする生体内反応と深い関係がある。この点について着目した。

無置換のアニリン重合膜被覆電極(以下, PA電極)による Fe(II)/(III)系レドックス化学種の酸化還元反応は小山らによって詳細に検討されている⁽²⁾。彼らによると $\text{Fe}^{2+/3+}$ および $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ のレドックス反応は PA電極によりレドックス触媒作用を受け, その反応は膜中でも起こっていることが明らかにされている。また同様のPAによるヒドロキノン/キノンの酸化還元反応については矢野らによって詳細に検討されている⁽³⁾。彼らはそのレドックス反応はPA電極により触媒作用を受け, その反応は電極表面で起きることが明らかにされている。

なお、電極反応における触媒作用は二種類に分類できる。

- ① 反応の駆動エネルギーを熱力学的に低下させる。
- ② 動力学的に反応速度を増大させる。

サイクリックボルタンメトリーを使った解析では電極触媒作用①に分類される効果は、酸化ピーク電位のネガティブシフトおよび還元ピーク電位のポジティブシフトというかたちで現れる。一方、②に分類される効果は、レドックスピーク電流の増加というかたちで現れる (Fig. 4.1)。

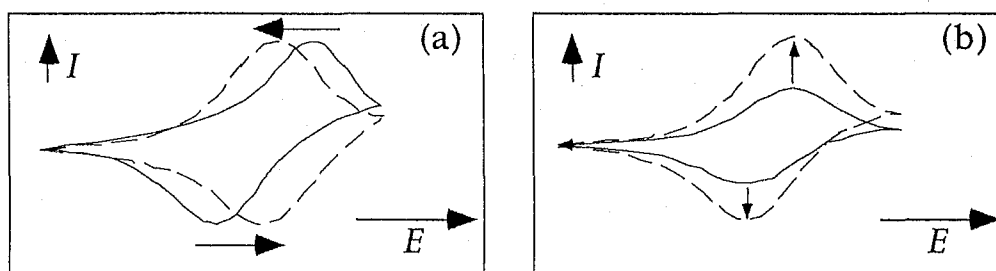


Fig. 4.1 Catalytic behaviors of redox reaction in cyclic voltammetry.
(a) Catalytysis, (b) Mediation on anodically-polymerized films.

これらの二点に着目してレドックス化学種の酸化還元反応をPTFA電極でおこなった場合、レドックス化学種の配位子あるいは置換基の影響によって反応選択性に差異が生じることを期待してこの研究に取り組んだ⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

本研究の結果からC-F結合を多数有するPTFA電極では負の触媒作用を示すことがわかった。ヒドロキノン誘導体のなかでも、親水性置換基を有する誘導体ほど負の触媒作用は大きく、疎水性の置換基を有する誘導体に対して小さいという傾向を示した。この機構を明らかにするとともに、得られた結果に基づいて、PTFA電極の電子移動および、疎水性電極としての有効性について考察した。

4.2 実験方法

4.2.1 試薬および装置

【 試 薬 】

アニリン誘導体およびレドックス化学種として使用した $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, N, N-ジメチルアミノメチルフェロセン (以下, $\text{Fe} \cdot \text{dam}$), *p*-ヒドロキノン (以下, *p*- H_2Q), フェニル-*p*-ヒドロキノン, メトキシ-*p*-ヒドロキノン, アセチル-*p*-ヒドロキノン, *t*-ブチル-*p*-ヒドロキノン, *p*-ヒドロキノンカルボン酸は東京化成社製特級試薬をそのまま使用した。*p*-ヒドロキノンスルホン酸カリウム (以下, *p*- $\text{H}_2\text{Q} \cdot \text{SO}_3\text{K}$) はLancaster社製特級試薬をそのまま使用した。他の試薬はすべて市販の特級試薬を使用した。試料溶液の調製には蒸留水を使用した。

【 装 置 】

電解重合膜の作製および, その電気化学特性の評価にはpotentiostat / galvanostat HSB-151 (北斗電工社) を使用した。サイクリックボルタモグラムは x-y recorder F-35 (理研電子社) で記録した。

4.2.2 アニリン系電解重合膜被覆BPG電極の作製

作用極としてはUnion Carbide社製 $\phi 5 \text{ mm}$ のBPGを用いた。電極の周りは熱収縮性チューブで絶縁した。電極の面積は 0.19 cm^2 である。アニリン系被覆BPG電極は 0.1 mol dm^{-3} アニリン系モノマー, 2 mol dm^{-3} 過塩素酸水溶液中で $-0.3 \sim 1.0 \text{ V}$ (置換基を有するアニリンの場合は 1.3 V) での電位掃引法 (掃引速度 0.1 V s^{-1}) により作製した。そのとき通電した酸化電気量は 25 mC cm^{-2} である。

すべての電気化学測定法は無隔膜一室セルで行った。作用極は未被覆BPG電極 ($\phi 5 \text{ mm}$, 以下, 未被覆電極) および, アニリン系電解重合膜被覆BPG電極 ($\phi 5 \text{ mm}$), 対極は白金板 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$), 参照電極は飽和甘こう電極 (以下, SCE) を用いた。アニリン系電解重合膜の電気化学的活性の評価は, 支持電解質溶液 ($2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$) 中で電位掃引でおこなった。

電気化学測定は高純度窒素ガスで試料溶液中の溶存酸素を除去した後, 窒素気流下, 25°C で行った。

4.3 結果と考察

本研究ではPTFA重合膜による酸化還元反応におよぼすレドックス化学種との親和性の検討するため、無機系のFe(II)/(III)系化学種と有機系のヒドロキノン誘導体を使用した。したがって、ここではそれぞれの酸化還元反応をFe(II)/(III)系化学種とヒドロキノン誘導体に分類して詳述する。

4.3.1 Fe(II)/(III)系化学種の酸化還元応答

無置換のアニリン重合膜によるFe(II)/(III)系レドックス化学種の酸化還元反応は小山らによって詳細に検討されている⁽²⁾。それによれば、PA電極によるFe(II)/(III)系レドックス種の酸化還元反応では触媒作用が見られ、被覆されていない基板電極(BPG電極)より可逆性が向上されていることが見いだされている。その電子移動は被覆膜の表面で起きており膜によるメディエーションは起こっていないことも明らかにされている。これらの結果からこの種の電極反応の触媒活性と可逆性は電極表面との親和性に起因していることが示唆されている。

PA電極とPTFA電極のサイクリックボルタモグラムのFig. 4.2(a)に示した。PTFA電極の酸化還元電流はPA電極よりやや小さいが、電極反応をおこなうには十分な導電性を示している⁽²⁾。

PA電極はFe(II)/(III)系レドックス化学種の酸化還元反応をメディエートしないので、 0.1 mol dm^{-3} の濃度まで膜自身の応答とは明らかに分別される酸化還元応答を示している⁽²⁾。しかしながら、 $\text{Fe} \cdot \text{dam}^{0/1+}$ はそのような高溶解度では溶解しなかったため検討をしていない。そこでFe(II)/(III)系レドックス化学種の電極反応は 0.01 mol dm^{-3} の濃度でおこなった。そのような濃度下では膜自身の酸化還元電流応答は無視できるほど小さいものではないので、レドックス化学種の電流応答は実験で得られたCV図から差し引いて求めた。

Figure 4.2(b)と4.2(c)に示したCVからFe(II)/(III)系レドックス化学種の酸化還元反応は単純で明瞭な酸化還元応答を示している。Fe(II)/(III)系レドックス化学種の電極反応における触媒活性と可逆性を定量的に評価するため以下の式を適用する。ここで \bar{i}_p は酸化還元応答の平均電流密度、 ΔE_p はピークセパレーションである。

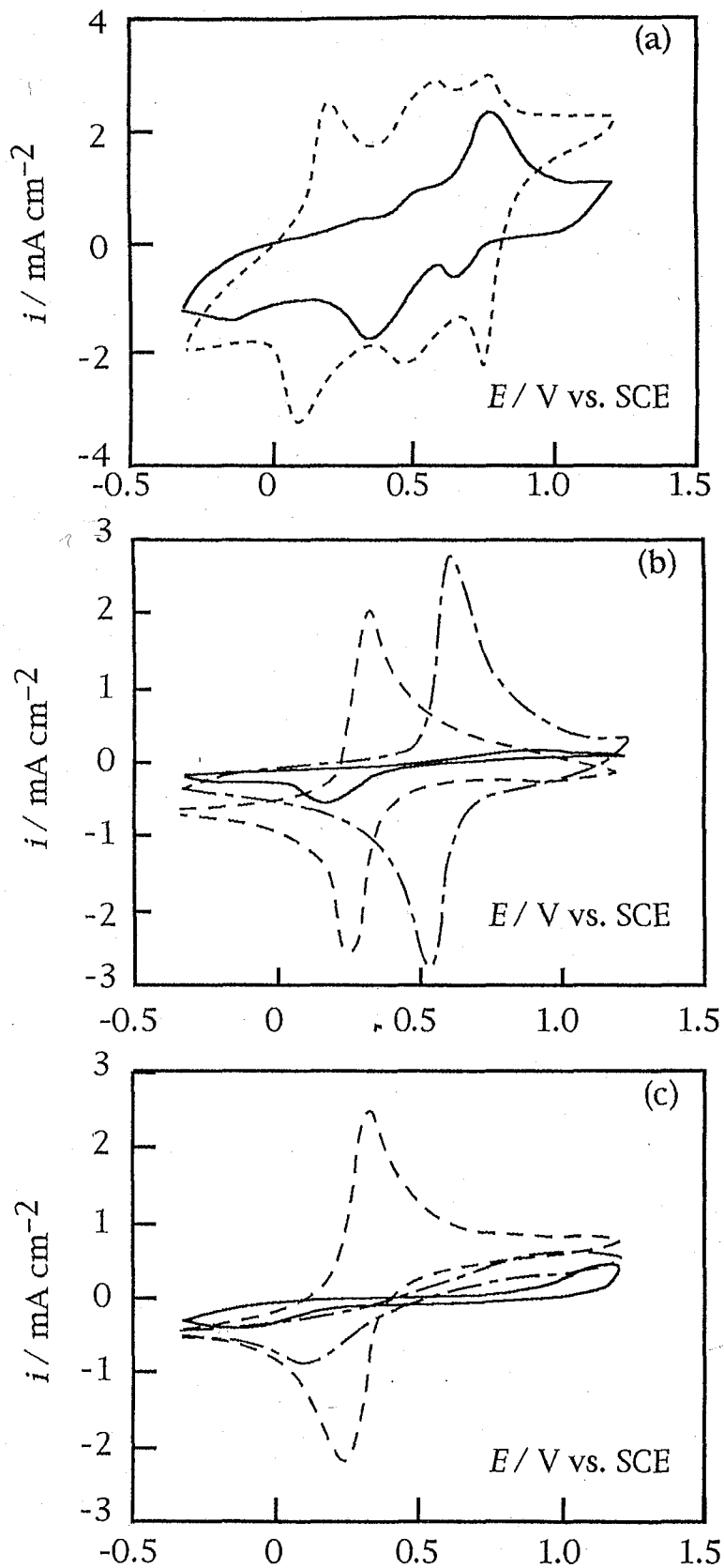


Fig. 4.2 Cyclic voltammograms of (a) PA and PTFA electrodes themselves, (b) $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(II)/(III)}$ species on PA, and (c) $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(II)/(III)}$ species on PTFA in $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ at 0.1 V s^{-1} .
 (a): - - - - , PA ; ———— , PTFA.
 (b) and (c): ———— , $\text{Fe}^{3+}/2+$; - - - - , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$; - · - · - , $\text{Fe}\cdot\text{dam}^{1+/0}$.

$$\bar{i}_p = \frac{1}{2} (|i_{pa}| + |i_{pc}|) \quad (4.1)$$

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (4.2)$$

この式の i_{pa} と i_{pc} はそれぞれ酸化ピーク電流密度と還元ピーク電流密度である。 E_{pa} と E_{pc} はそれぞれ酸化ピーク電位、還元ピーク電位である。これらの式で \bar{i}_p は電極触媒の活性、 ΔE_p は電極反応の可逆性の指標となる。

PA およびポリ(2-フルオロアニリン) (以下, PMFA), ポリ(2,6-ジフルオロアニリン) (以下, PDFA), PTFA, ポリ(2-クロロアニリン) (以下, PCA) 電極に加えて未被覆のBPG電極におけるFe(II)/(III)系レドックス化学種の酸化還元反応の \bar{i}_p と ΔE_p をまとめてTable 4.1 に示した。これらの値はCV図から求めたものである。

被覆されていないBPG電極では、配位子を持たない $\text{Fe}^{2+/3+}$ の \bar{i}_p と ΔE_p はそれぞれ 0.17 mA cm^{-2} , 0.87 V であった。それに対し、PA電極ではそれぞれ 0.44 mA cm^{-2} , 0.65 V という値を示した。それぞれの電極による \bar{i}_p と ΔE_p から、PA電極は被覆されていないBPG電極よりも高い触媒活性と酸化還元反応の高い可逆性を示すことがわかる⁽²⁾。一方、PTFA電極ではより低い触媒活性と可逆性を示した。PDFA電極およびPMFA電極における配位子を持たない $\text{Fe}^{2+/3+}$ の酸化還元反応性を比較すると、アニリン骨格に結合しているフルオロ基は触媒活性と可逆性を低下させていることがわかる。PCA電極は重合膜自身のレドックス応答は小さい⁽⁶⁾にもかかわらず、興味深いことに、PCA電極による \bar{i}_p と ΔE_p はPA電極とPMFA電極との間の値を示している。このことからフッ素置換されていないアニリン重合膜は基質の酸化還元プロセスの触媒となることがわかる。

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ の酸化還元反応においてもPTFA電極はPA電極よりも著しく低い反応性を示している。PDFA電極とPMFA電極による酸化還元反応性 (\bar{i}_p と ΔE_p) は $\text{Fe}^{2+/3+}$ の場合と同様にPA電極とPTFA電極との間の反応性を示した。

Table 4.1 に示した結果から、PTFA電極による $\text{Fe} \cdot \text{dam}^{0/1+}$ の酸化還元反応では、PA電極とまったく同等の反応性を示していることがわかる(それぞれ $\bar{i}_p = 2.38 \text{ mA cm}^{-2}$)。

Table 4.1 Electrocatalytic activity (\bar{i}_p) and reversibility (ΔE_p) of polyaniline film-coated electrodes for the redox of Fe(II)/(III) species.

Fe(II)/(III) species	$\bar{i}_p / \text{mA cm}^{-2}$ and $\Delta E_p / \text{V vs. SCE}$	Polyaniline electrode						
		Bare	BPG	PA	PMFA	PDFA	PTFA	PCA
$\text{Fe}^{2+/3+}$	\bar{i}_p	0.17	0.44	0.40	0.10	0.08	0.42	
	ΔE_p	0.87	0.65	0.70	1.20	1.30	0.68	
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+/2+}$	\bar{i}_p	1.60	2.70	2.00	0.99	0.72	2.50	
	ΔE_p	0.10	0.07	0.60	0.93	1.00	0.07	
$\text{Fe} \bullet \text{dam}^{0/1+}$	\bar{i}_p	2.37	2.38	2.30	2.20	2.38	2.35	
	ΔE_p	0.07	0.08	0.07	0.09	0.09	0.09	

PTFA電極による可逆性もPA電極 ($\Delta E_p = 0.08$ V) とほぼ同等の値を示した ($\Delta E_p = 0.09$ V)。他のポリアニリン電極でも $\text{Fe}\cdot\text{dam}^{0/1+}$ の酸化還元反応はほとんど同様の触媒活性と可逆性を示した。

ポリアニリン電極の触媒活性におよぼすもっとも基本的な因子はアニリン核の置換基の電子効果である⁽⁴⁾。しかしながら、強い電子求引基であるフルオロ基のモノ置換アニリンやジ置換アニリン、テトラ置換アニリン、モノクロロ置換アニリンのいずれの重合膜でも $\text{Fe}\cdot\text{dam}^{0/1+}$ の酸化還元反応におよぼす活性には影響がなかった。二番目に影響をおよぼす因子は Fe(II)/(III) 系レドックス化学種と被覆電極との静電的な効果である。本研究で検討した Fe(II)/(III) 系レドックス化学種の反応性は配位子を持たない $\text{Fe}^{2+/3+}$ と $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}\cdot\text{dam}^{0/1+}$ とでは異なっていた。正に帯電している $\text{Fe}^{2+/3+}$ と $\text{Fe}\cdot\text{dam}^{0/1+}$ とではまったく異なっていたことはとくに注目に値する。したがって、静電的な効果はこの種の電極反応とは関係がないようである。フルオロ基は非常に小さな置換基なので $\text{Fe}^{2+/3+}$ とポリアニリン電極との間で生じる立体障害が関係していることも考えられない。

この $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ のレドックス反応は膜中でもおこっていること (4.1参照) から、Fe(II)/(III)系レドックス化学種とポリアニリン電極の間の親和性 (親疎水性) を考えなければならない。よく似た考察は撥水性ニッケル電極でもおこなわれている⁽⁷⁾。Fe(II)/(III)系レドックス化学種の疎水性を定量的に評価することは難しいが、分子構造の違いから疎水性の順序は $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}\cdot\text{dam}^{0/1+}$ の順序に高くなるであろう。一方、電極の疎水性は水との接触角で評価することができる。Table 4.2 にそれぞれのポリアニリン電極の接触角を示す。

Table 4.1 と Table 4.2 の結果を総合して考えると Fe(II)/(III) 系レドックス化学種の酸化還元反応におよぼす触媒活性は基質と電極の疎水性に大きく影響されていることがわかる。

Table 4.2 Contact angles with water of polyaniline film-coated electrodes.

polyaniline electrode	Contact angle / degree
Bare BPG	80
PA	70
PMFA	85
PDFA	95
PTFA	98
PCA	82

4.3.2 ヒドロキノン誘導体の酸化還元応答

【ヒドロキノン誘導体の置換基依存性】

未被覆電極およびPA電極、PTFA電極によるヒドロキノン誘導体の酸化還元反応の置換基依存性について検討した。その代表的なサイクリックボルタモグラムをFig. 4.3 に示した。それぞれの電極によるヒドロキノン誘導体のレドックスピーク電位 (E_p) およびレドックスピーク電流 (i_p) の置換基依存性についてはFig. 4.4 に示した。

Figure 4.4 では置換基の電子的効果を考慮して横軸に置換基定数 Taft 値 (σ_p)⁽⁸⁾ を使用した。

レドックスピーク電位、レドックスピーク電流のそれぞれにおよぼす置換基依存性がいずれの場合もよい直線性を示していないのは置換基の立体障害が大きい2位に置換基を有している基質だからかもしれない。しかし、それぞれの電極のヒドロキノン誘導体の酸化還元反応におよぼす触媒作用に順序をつけることは可能である。

PA電極はいずれのヒドロキノン誘導体に対しても酸化ピーク電位をネガティブシフト、還元ピーク電位をポジティブシフトさせ、さらにピーク電流値を増大させている。すなわち正の酸化還元触媒作用を示した。それに対し、PTFA電極は全く逆の、負の触媒作用を示した。すなわち各電極のもつ触媒作用は、いずれのヒドロキノン誘導体に対しても次のような反応性を示すことがわかった。

PA電極 > 未修飾 BPG 電極 > PTFA 電極

PTFA電極の負触媒作用はヒドロキノン疎水性にする *t*-Bu基やPh基よりも親水性に

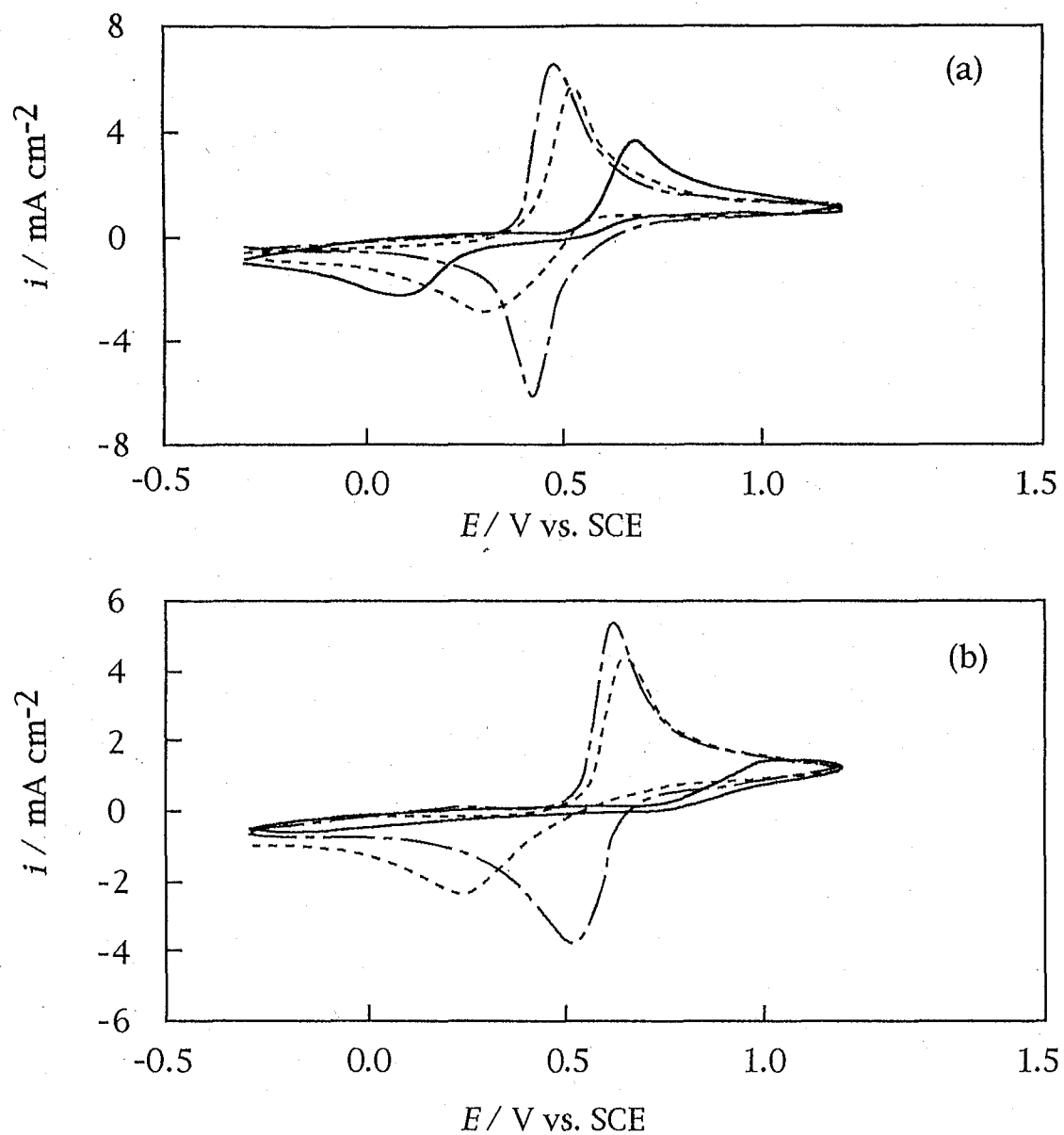


Fig. 4.3 Cyclic voltammograms of (a) 1,4-hydroquinone on PA, and (b) Potassium 1,4-hydroquinone sulfonate on PTFA in 0.01 mol dm^{-3} hydroquinone species + $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ at 0.1 V s^{-1} .
 (a) and (b): - - - - - , bare BPG; - - - - - , PA; ——— , PTFA.

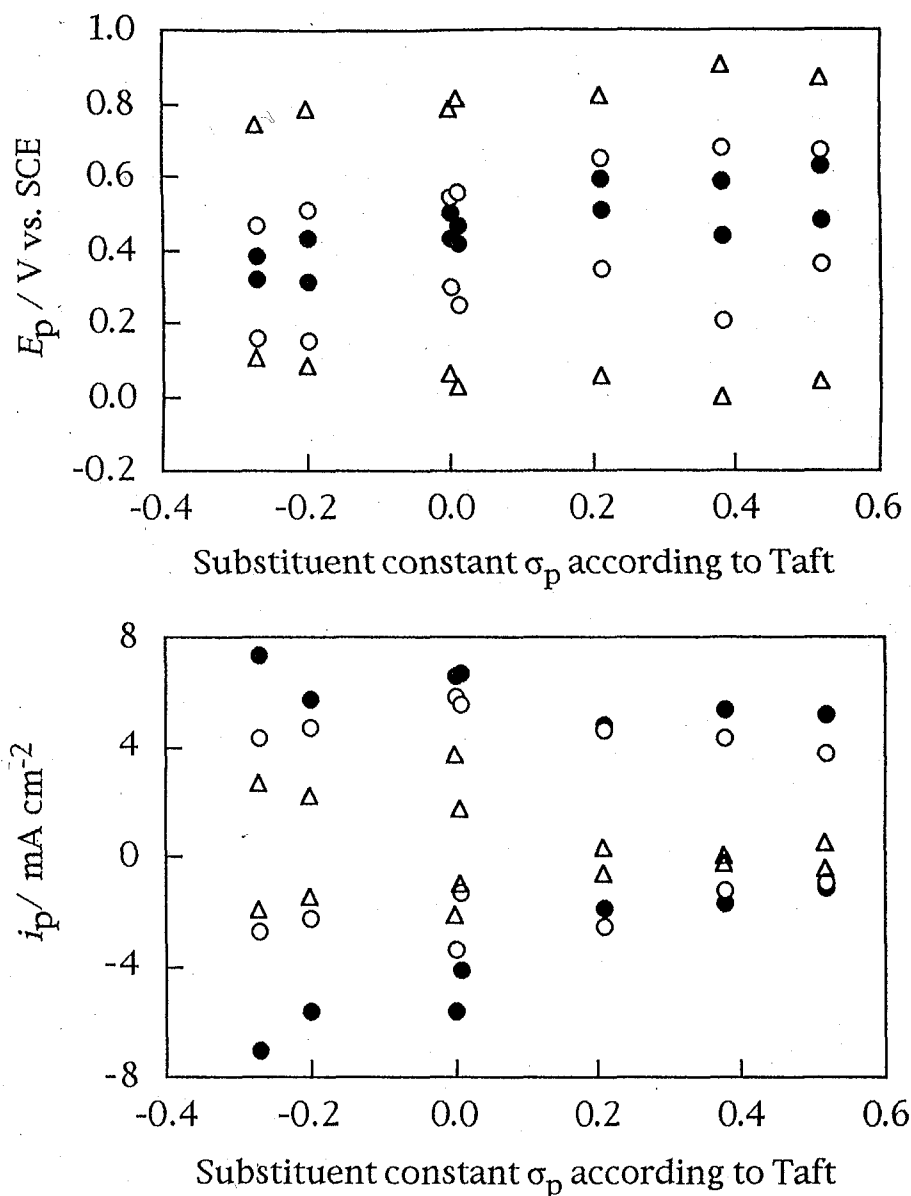


Fig. 4.4 Substituent effect of redox reaction of hydroquinone derivatives on PA and PTFA electrodes in $2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ at scan rate 0.1 V s^{-1} .
 \circ : bare BPG, \bullet : PA, Δ : PTFA electrodes.
 Substituent constants σ_p according to Taft ;
 OCH_3 : -0.27, $t\text{-Bu}$: -2.0, H : 0, Ph : +0.01,
 COOH : +0.21, SO_3K : +0.38, COCH_3 : +0.52.

するスルホン酸基を有するヒドロキノンの方が大きい。すなわち、ヒドロキノン誘導体の酸化還元反応 (E_p , i_p) に大きな影響をおよぼしているのはヒドロキノン誘導体の置換基ではなく、アニリン重合膜の置換基であることがわかる。

そこでアニリン骨格に注目し、モノマーのオルト位に様々な官能基（電子求引基Clから電子供与基OMe）を持つアニリン系重合膜被覆電極を作製した。これらの被覆電極によるヒドロキノン誘導体の酸化還元反応 (E_{pa} , E_{pc} , i_{pa} , i_{pc}) を検討したところ、どちらもPA電極と同様に正の触媒作用を示した (Table 4.3)。この結果から置換基の電子的作用がPTFA電極の負触媒作用に関係していないことを示唆している。

Table 4.3 Redox responses of 1,4-hydroquinone on anodically-polymerized aniline derivatives film coated BPG electrodes.

	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$i_{pa} / \text{mA cm}^{-2}$	$i_{pc} / \text{mA cm}^{-2}$
bare BPG	0.600	0.277	5.45	2.57
PA	0.500	0.428	6.62	5.19
PCA ^(a)	0.545	0.403	5.90	1.94
PMA ^(b)	0.543	0.353	3.77	2.95
PTFA	0.693	0.052	4.07	1.67

(a) poly(2-chloroaniline), (b) poly(2-methoxyaniline).

これらの結果とヒドロキノン/キノンのレドックス反応は膜の表面で起こること (4.1節) を考え合わせると重合膜とレドックス化学種との親和性が非常に高い重要性を示していることがわかる。

このような現象はFe(II)/(III)系レドックス化学種の反応でもみられた (4.3.1節)⁽⁴⁾。ここでは、Fe(II)/(III)系レドックス化学種との反応性を支配しているのは被覆電極自身の親疎水性と基質の親疎水性との相互関係であることを明らかにした (PA電極の接触角70°, PTFA電極の接触角 98°)⁽⁴⁾。すなわち、多数のC-F結合によって疎水化されたPTFA電極では親水性基質の電極反応が阻害されるのに対し、疎水性基質の電極反応を阻害しないことを示した。その傾向がヒドロキノン誘導体の酸化還元反応系についても現れている。

そこで、PTFA電極によるヒドロキノン誘導体の酸化還元反応に対する負の触媒作用が小さい $p\text{-H}_2\text{Q}$ と負の触媒作用が大きい $p\text{-H}_2\text{Q}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ を選び、これらの濃度依存性と電位掃引速度依存性について検討した。次にこれらの結果について考察する。

【 $p\text{-H}_2\text{Q}$ および $p\text{-H}_2\text{Q}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ の濃度依存性】

一般の電極反応のLSV (linear sweep voltammetry) では、平滑な電極によるレドックス化学種の i_p , E_p は以下の式にあらわされる⁽⁹⁾。

$$i_p / \text{A cm}^{-2} = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} \nu^{1/2} C_0^* \quad \text{at } 25^\circ\text{C} \quad (4.3)$$

n : electron per molecule oxidatized or reduced,

A : area / cm^2 , ν : scan rate / V s^{-1} ,

C^* : bulk concentration of species / mol cm^3 .

E_p : const.

それに対し、PTFA電極によるヒドロキノン誘導体の反応ではどうなるだろうか。

Figure 4.5 に未被覆電極およびPA電極、PTFA電極による $p\text{-H}_2\text{Q}$ および $p\text{-H}_2\text{Q}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ の酸化還元反応の濃度依存性を示した。

PA電極および未被覆電極による E_p はいずれのヒドロキノンに対しても一般的な電極反応と同様に濃度依存性はほとんどない。しかしながら、PTFA電極の場合は $p\text{-H}_2\text{Q}$ の低濃度領域で大きく変化している。この現象は、同一の被覆電極を $p\text{-H}_2\text{Q}$ の濃度が大きく異なる電解液に移しても再現性良く現れた。このことから、ヒドロキノン誘導体の濃度変化によって電極表面状態は変化していない。したがって、 $p\text{-H}_2\text{Q}$ の濃度変化によりPTFA電極近傍（電気二重層内）の基質濃度が変化したためであろう。

おそらく、低濃度領域では電極近傍とバルク中の基質濃度変化はほとんどない。そのため、PA電極や未被覆電極とほぼ同様のレドックス応答を示している。しかし、濃度が高くなるにつれて多くの水分子に溶媒和されている $p\text{-H}_2\text{Q}$ は疎水性のPTFA電極近傍に近付きにくくなる。その結果、電極近傍の p -ヒドロキノン濃度はバルク中より著しく低下する。しかもそこには酸化体である p -キノンが存在するため、キンヒドロンを形成しやすく

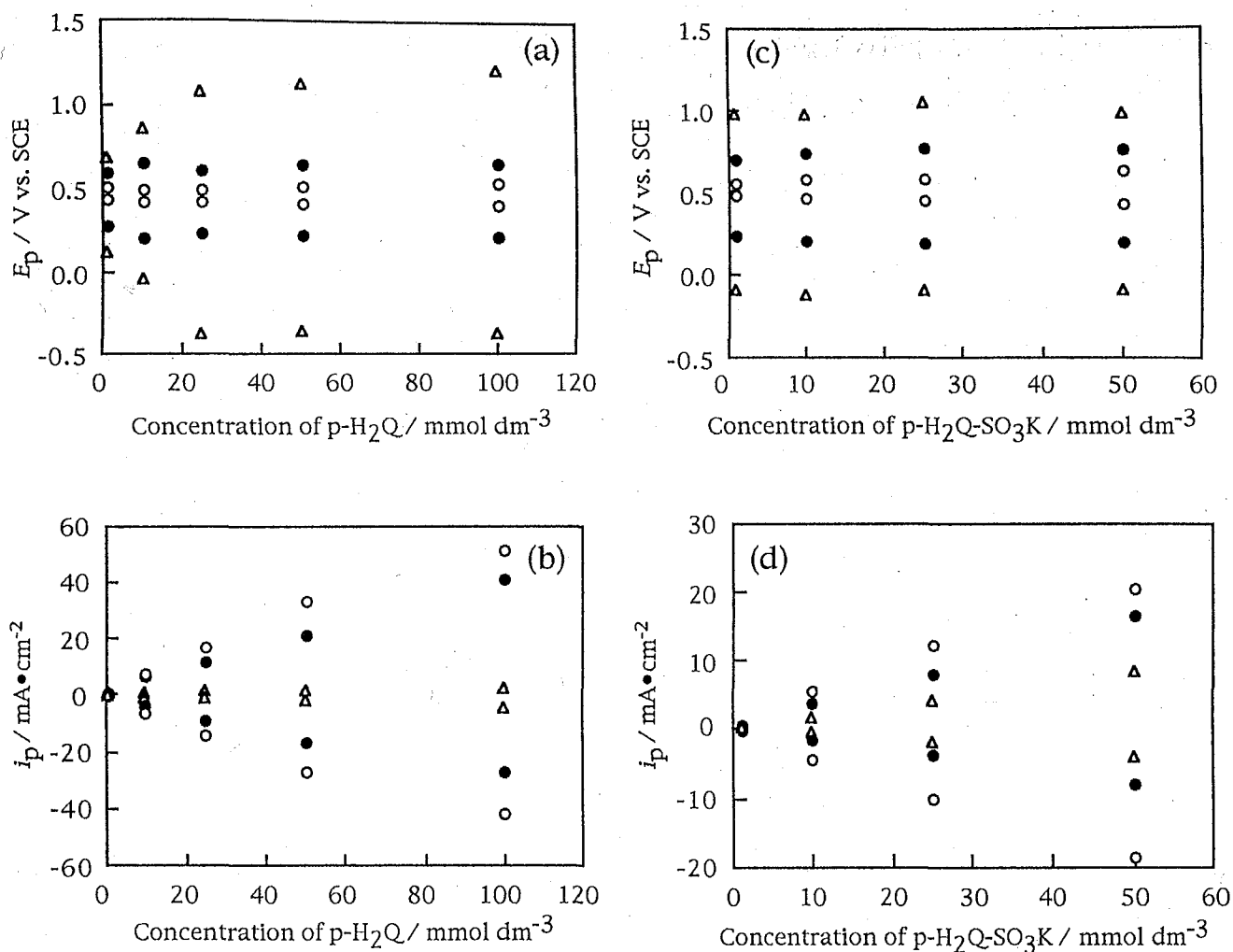


Fig. 4.5 Concentration dependence of redox reaction of hydroquinone derivatives at 0.1 V s^{-1} on: \bullet , bare BPG; \circ , PA; Δ , PTFA. (a), (b); $\text{p-H}_2\text{Q}$; (c), (d); $\text{p-H}_2\text{Q-SO}_3\text{K}$.

なっている（ヒドロキノンの酸化あるいはキノンの還元途中でキンヒドロンが生成することが知られている⁽¹⁰⁾）。この現象が E_p シフトの起因となったのではないかと考えている。

一方、 i_p は、どの電極においてもいずれのヒドロキノンの酸化還元反応においても正比例している。すなわち、拡散律速の電極反応であることを示している。それぞれの電極による反応性はグラフの傾きなるので、この図からもそれぞれの電極の反応性は

PA電極 > 未被覆電極 > PTFA電極

の順になっていることがわかる。

この現象は、 E_p と同様に被覆電極の親疎水性の差が原因となっていることを裏付けている。

【 p -H₂Qおよび p -H₂Q-SO₃Kの電位掃引速度依存性】

Figure 4.6 に未被覆電極およびPA電極、PTFA電極による p -H₂Q、 p -H₂Q-SO₃Kそれぞれの酸化還元反応の電位掃引速度依存性を示した。

いずれのヒドロキノンに対しても E_p は電位掃引速度の増加にともない、大きくシフトしている。この傾向は一般の電極反応とはまったく異なる（式（4.1））。その傾向はPTFA電極の場合に大きい。この現象もまた、PTFA電極の疎水性に起因していると結論づけることができる。すなわち、①被覆膜が疎水性であるため、水和されやすい基質が電極近傍に接近しにくくなっている、②生成したキンヒドロンが電極近傍に存在するため、反応基質であるヒドロキノンの酸化あるいはキノンの還元が電極近傍に拡散しにくくなっている。

一方、 i_p は掃引速度 $v^{1/2}$ に正比例している。これは一般の電極反応と同様の挙動である（式（1））。また、それぞれのグラフの傾きから、PA電極の反応性が最も高く、PTFA電極の反応性が最も低いことがわかる。

以上の結果から、アニリンモノマーが p -一位で結合しているという基本骨格はPAとPTFAは同一であるにもかかわらず、C-F結合による疎水化により、ヒドロキノンの電極反応に大きな影響を与えていることがわかった。

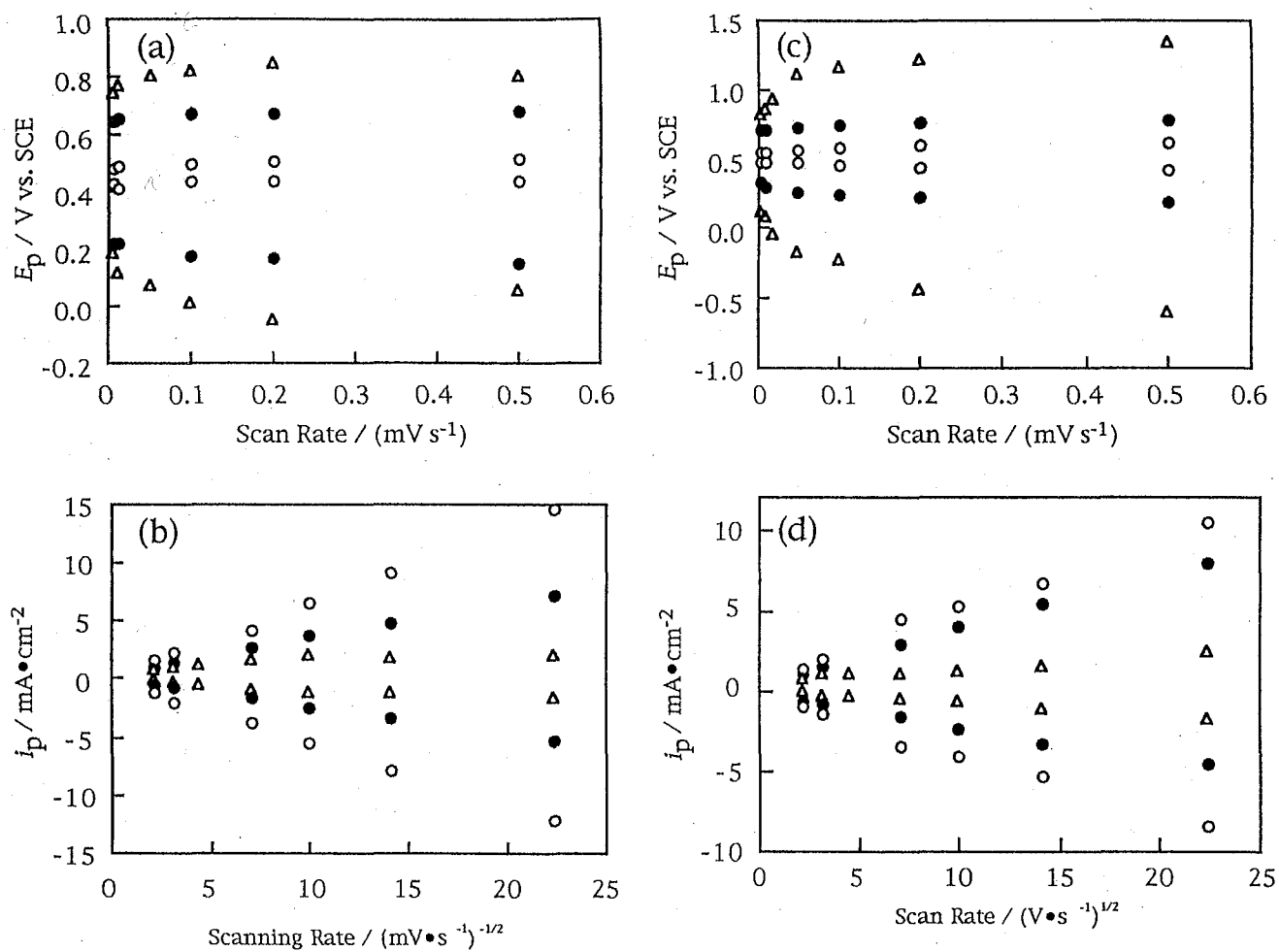


Fig. 4.6 Scan rate dependence of redox reaction of hydroquinone derivatives (10 mmol dm^{-3}) in $2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$

on: \bullet , bare BPG; \circ , PA; Δ , PTFA.

(a), (b); p-H₂Q; (c), (d); p-H₂Q-SO₃K.

4.4 結 論

本章で得られた知見をまとめると以下のようになる。

- (1) PA電極は $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ と同様にヒドロキノン誘導体の酸化還元反応に対して正の触媒作用を示すが、疎水性のPTFA電極は負の触媒作用を示す。
- (2) PTFA電極はPA電極より使用条件に敏感で、ヒドロキノンの置換基の依存性、濃度依存性、掃引速度依存性のいずれにおいてもPA電極より大きな依存性を示す。
- (3) PTFA電極によるヒドロキノン誘導体の酸化還元反応性はPA電極よりヒドロキノンの置換基効果が幅広いので、高い基質選択性が要求される生体内メデイエーターとして、有効利用の可能性が高い。
- (4) PTFA電極による $i-E$ 曲線の形状からヒドロキノンの誘導体を識別するセンサーとしての利用が期待できる。

これまでに、疎水性微粒子と金属との複合メッキにより作製された疎水性電極では、多くの有機電解反応で例外なく正の触媒効果が現れることを示されている⁽¹¹⁾。このことと比較すると、同様に疎水的なPTFA電極の負の触媒効果と条件への大きな依存性は興味深く、今後、この種の電気化学活性な重合膜の設計指針として重要である。

References

- (1) J. Cassidy, and W. Breen, *Synth. Met.*, **41-43**, 3059(1991).
- (2) T. Ohsaka, K. Chiba, and N. Oyama, *J. Chem. Soc., Jpn.*, **1986**, 457, and references cited therein.
- (3) (a) J. Yano, K. Ogura, A. Kitani, and K. Sasaki, *Synth. Met.*, **52**, 21(1992).
(b) J. Yano, A. Shimoyama, and K. Ogura, *J. Electrochem. Soc.*, **139**(5), L52(1992).
(c) J. Yano, A. Shimoyama, and K. Ogura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**(17), 2523(1992).
- (4) N. Sato, and T. Nonaka, *J. Electrochem. Soc., Jpn. (Denki Kagaku)*, **63**(5), 437(1995).
- (5) N. Sato, and T. Nonaka, in preparation.
- (6) N. Sato, and T. Nonaka, *Chem. Exp.*, **7**, 433(1992).
- (7) Y. Kunugi, T. Nonaka, Y. -B Chong and N. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **313**, 321(1993).
- (8) P. Zuman, "Substituents in Organic Polarography", Plenum press., New York, 1967, p46-48.
- (9) A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Wiley & Sons, New York, 1980, p218.
- (10) (a) 志田正二 編, "化学辞典 (普及版)", 森北出版, 1981, 東京, p339.
(b) 化学大辞典編集委員会, "化学大辞典 2", 共立出版, 1963, 東京, p927-928.
- (11) (a) Y. Kunugi, T. Fuchigami and T. Nonaka, *J. Electrochem. Soc., Jpn.*, **59**, 182(1990).
(b) Y. Kunugi, T. Fuchigami, T. Nonaka and S. Matsumura, *J. Electroanal. Chem.*, **287**, 385(1990).
(c) Y. Kunugi, R. Kumada, T. Nonaka, Y.-B. Chong and N. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **313**, 215(1991).
(d) Y. Kunugi, T. Nonaka and Y.-B. Chong and N. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **37**, 353(1992).
(e) Y. Kunugi, T. Nonaka and Y.-B. Chong and N. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **318**, 321(1991).

第5章 自己組織化法を利用した単分子層電解酸化重合膜の創製とその電気化学特性の評価

5.1 緒言

電解酸化重合膜は繰り返しの電位掃引や電極表面で起こる気体発生によりその安定性が阻害されるものが多い。その原因の一つとして電解酸化重合膜と電極表面との密着性に問題がある。そこで、本研究ではモノマー分子を電極表面に強く結合させて、それをアンカーとして電解酸化重合膜を作製する方法を考案した。この方法が成功すればより安定性の高い電解酸化重合膜が作製できることを期待し、本研究に着手した。

電極表面とモノマーを結合させるためには、電極表面の酸化被膜を利用したシロキサン結合⁽¹⁾やアミド結合⁽²⁾、チオール基を利用した自己組織化法がある。前者二つの方法による固定では吸着量が単分子層におよばない。しかしながら、三番目の自己組織化法では金や白金、銅などの金属電極表面を均一に全面を、単分子層の高密度で被覆が可能である。

そこで本研究ではチオール基を有するモノマー、*o*-メルカプトアニリンモノマーを選んだ。これを金電極表面上に自己組織化させ、電解重合することにより単分子層の電解酸化重合膜を作製する方針を得た。

ごく最近(1994年)、本研究にわずかに先んじて自己組織膜の重合を取り扱った研究が2例報告された。一つは、ポリ(*p*-メルカプトフェノール)の単分子膜である⁽³⁾が、口頭発表であるため、詳細については不明である。もう一つは、ポリ(メルカプトアルキルピロール)である⁽⁴⁾。

後者の方法によるポリ(メルカプトアルキルピロール)薄膜では局部的に核化した部分が観察されているおり、均一性に欠ける。また、長鎖のアルキル基を有しているため超分子膜としての特性は十分であるとはいえない。本研究で作製したポリ(*o*-メルカプトアニリン)は均一な単分子層の超薄膜の形成を実証しており、自己組織膜法の特徴が十分に活用されている。

本章ではチオール基の自己組織膜の重合による電解酸化重合単分子層膜の創製とその分光学的特性、電気化学特性について報告する⁽⁵⁾。

最近の科学分野では分子レベルで分子配列や反応経路を制御しようという、“超分子

の化学”の研究に熱い視線が注がれている。したがって、本章でおこなった単分子の超薄膜の作製とその電気化学特性の評価は超分子化学における新しい展開の第一歩となることが期待できる。その波及効果も大きいものと思われる。

5.2 実験方法

5.2.1 試薬および装置

【 試 薬 】

o-メルカプトアニリンおよび $K_3Fe(CN)_6$ 、硫酸は市販の試薬をそのまま使用した(東京化成)。

自己組織化時に溶媒として使用したアセトニトリルは水素化カルシウムで乾燥した後、窒素下で蒸留してから使用した。

【 装 置 】

作用極の前処理および自己組織化被覆電極の作製に用いた超音波発生装置は超音波洗浄器 USC-100Z38S-22 (岩城硝子)である。

電解酸化重合膜の作製およびその電気化学特性の評価には、関数発生器およびポテンシostat 双方の機能を持った potentiostat/galvanostat HAB-151 (北斗電工社)を使用した。重合膜作製時に通電した酸化電気量は coulomb/amperehour meter HF-201 (北斗電工社), サイクリックボルタモグラムの記録には x-y recorder F-35 (理研電子社)を使用した。

SNIFITIRS (subtracted normalized FT-IR spectroscopy) の測定は FTS-7T (Bio-Rad Lab.)でおこなった。測定光には p 偏光を使い, 8 cm^{-1} の分解能, 窓には CaF_2 (入射角度: 60°) を使用した。この測定時の作用極には直径 1 cm の多結晶 Au 電極を使い, それぞれの測定には 64 回の積算をした。

5.2.2 o-メルカプトアニリン単分子層電解酸化重合膜の作製

作用極には金板電極 ($5 \times 5\text{ mm}^2$), 対極には白金板電極 ($10 \times 10\text{ mm}^2$) を使用し, 参照電極には飽和甘こう電極 (SCE) を使用した。作用極は, 蒸留水で湿らせた研磨布上, 粒径 $1\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末で研磨して平滑にした。これを超音波照射下で濃硫酸,

0.2 mmol dm³ 水酸化ナトリウム水溶液および蒸留水の順に洗浄し、乾燥した後、直ちに使用した。

単分子膜被覆電極は 10 mmol dm³ ーメルカプトアニリンを含むアセトニトリル溶液中に超音波照射下で金電極を 60 分間浸漬して作製した。これを超音波照射下でアセトン、ヘキサンの順に十分に洗浄後、無隔膜一室セル、0.5 mmol dm³ H₂SO₄ 電解液中で電位掃引法 (-0.2~1.0 V, 0.1 V s⁻¹) により単分子層電解酸化重合膜を作製した。

なお、それぞれの溶液は乾燥窒素を 15 分間通して使用した。

5.3 結果および考察

ーメルカプトアニリンモノマー単分子膜を 0.5 mmol dm³ H₂SO₄ 電解液中、電位掃引法により電解重合をおこなっている時の CV を Fig. 5.1(a) に示した。第 1 回掃引時には見られなかったレドックス対が 2 回目以降の掃引では 0.4 V あたりに現れると同時に 0.6 V から現れている酸化電流が掃引を繰り返すごとに減少している。これらの変化は 10 回掃引することによって定常状態に達した。

超音波を照射せずに Au 電極を 20 日間浸漬していてもこのような結果は得られなかったことから、この化合物の単分子層超薄膜の作製には超音波が不可欠であることがわかった。超音波を非照射下ではベンゼン環も金電極上に弱く吸着するため、高い被覆率には達し得ない。超音波を照射することにより弱く吸着しているベンゼン環を脱着させ、より強く吸着するメルカプト基でのみ高密度に吸着した単分子層超薄膜を作製できるものと考えている。

Figure 5.1(a) のレドックスピーク電位およびレドックスピーク電流の掃引速度依存性を検討した結果は Fig. 5.1(b), Fig. 5.1(c) に示した。レドックス化学種の存在しない系中でのレドックスピーク電流の掃引速度変化に直線的な比例関係があり、レドックスピーク電位が変化しないということから、この電極反応は典型的な電極表面吸着種による反応である。すなわち、電極表面にレドックス活性なポリ (ーメルカプトアニリン) 単分子層電解酸化重合膜が生成したことを示している。

酸化ピーク電流と還元ピーク電流を積算して被覆量を計算したところ、 $\Gamma_{i_{pa}} = 5.9 \times 10^{-10}$, $\Gamma_{i_{pc}} = 6.0 \times 10^{-10}$ が得られた。これらの値は Au 電極表面を均一に被覆し

ている値に相当する⁽⁶⁾。同時に、非常によい可逆性も示している。

単分子層電解酸化重合膜で被覆されたAu電極をSEM (x10000) で表面分析をおこなったところ、有機分子が局在化して核化したクラスターは一つも見つからなかった。10~50 μm のビームでSIMSによる表面分析ではバックグラウンド以外にC, NおよびS原子はまったく確認されなかった。どちらの測定法でも単分子層レベルの薄膜の分析ができるほど感度が高くないことから間接的ではあるが単分子レベルでo-メルカプトアニリンの単分子層電解酸化重合膜が生成したことを示している。

Willcutら^(4b)による報告では、N-メルカプトアルキルピロールを自己組織化してから電解重合して作製した超薄膜のSEMによる表面分析では核化したクラスターが検出している。このことと比較するとポリ(o-メルカプトアニリン)単分子層薄膜の方が超分子性が高いことを示している。

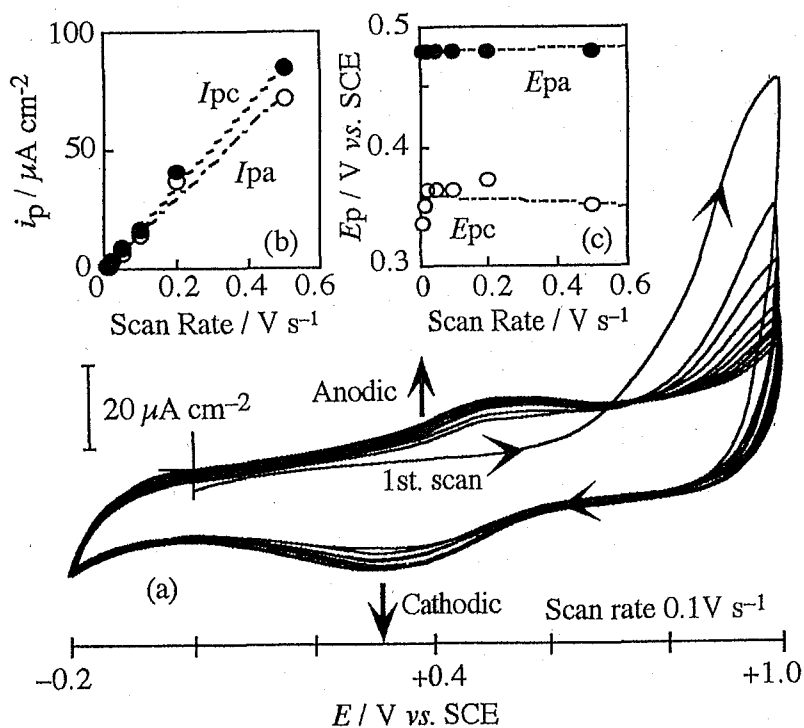


Figure 5.1 Cyclic voltammetric data of (a) o-mercaptoaniline monolayer self-assembled, and (b) and (c) poly(o-mercaptoaniline) monolayer polymerized on an Au electrode in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

多分子層のポリアニリン膜による $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ のレドックス反応の結果を Table 5.1 の Entry 1 に示した。Fig. 5.2には様々な厚さの多分子層ポリアニリンによる $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ のレドックスピーク電位 (E_p) とレドックスピーク電流 (i_p) を示した。この結果から重合膜作製時 0 mC cm^{-2} に外挿して、単分子層等に被覆されたポリアニリン薄膜 (作製時の通電量は $10^{-7} \text{ mC cm}^{-2}$ に相当する) による $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ のレドックス反応を求めた (Table 5.1, Entry 2)。この値は単分子層ポリ (o-メルカプトアニリン) 薄膜による値と良い一致を示した。

Table 5.1 . Redox data of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (10 mmol dm^{-3}) in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at scan rate 0.1 V s^{-1} on mono- and multi-layers of poly(o-mercaptoaniline) and polyaniline, respectively

Entry	Peak potential / V vs. SCE		Peak current / mA cm^{-2}	
	Anodic	Cathodic	Anodic	Cathodic
1	0.42	0.31	6.3	5.7
2 ^{a)}	0.41	0.32	7.6	5.7
3 ^{b)}	0.44	0.29	6.0	5.0

- a) Value extrapolated to 0 mC cm^{-2} of charge passed for the polyaniline formation (See Fig. 5.2).
 b) On a bare Au electrode.

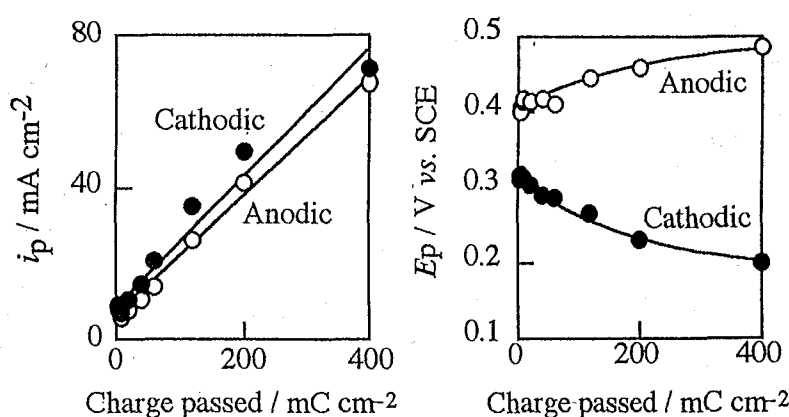


Figure 5.2 Redox peak currents and potentials of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (10 mmol dm^{-3}) on multilayers of polyaniline prepared by passing various charges at scan rate: 0.1 V s^{-1} .

以上の結果から、ポリ(o-メルカプトアニリン)電解酸化重合膜は単分子層で、きわめて均一にAu電極表面に被覆していると結論できる。

単分子層o-メルカプトアニリンモノマーで被覆されたAu電極上で起こっている電極反応をSNIFTIRS (subtracted normalized FT-IR spectroscopy) によって追跡した結果を Fig. 5.3 に示した。

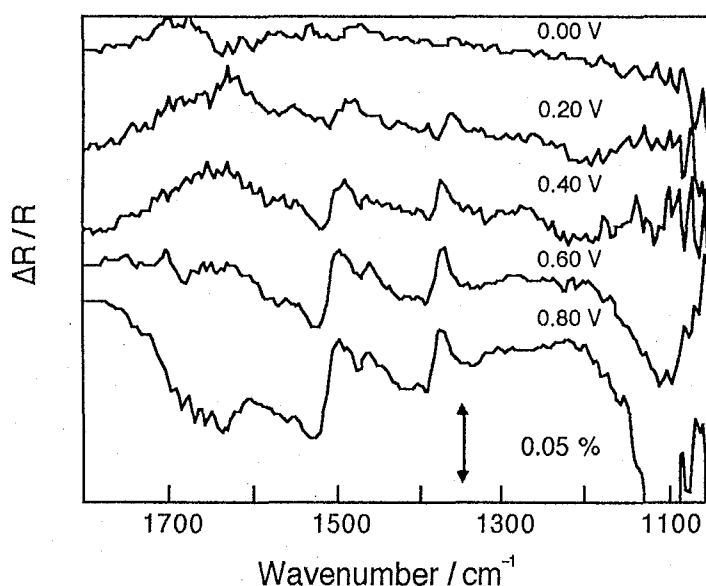


Figure 5.3 SNIFTIRS of a self-assembled monolayer of o-mercaptoaniline on Au electrode in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Reference : reference at -0.2 V vs.SCE .

この図から、電極を 0.4 V より貴電位にすると、 $1633, 1515, 1385, 1100, 1050 \text{ cm}^{-1}$ それぞれの吸収バンドが急激な変化を示していることがわかる。この電位は Fig. 5.1(a) に示した単分子層膜吸着電極の第一掃引に見られる酸化電流の立ち上がりと一致する。 1640 cm^{-1} の吸収バンドはキノイド構造の $\text{C}=\text{N}$ 骨格振動に由来⁽⁷⁾するもので、 1515 cm^{-1} はベンゼン環の骨格振動に由来している^(7b)。後者は膜の酸化状態で長波長側にシフトすることが報告されている^(7b)。そのためくさび型の吸収バンドとなっている。 1385 cm^{-1} はアニリン3量体程度のオリゴマーの1,4置換ベンゼンのカチオンラジカルに由来している^{(7a)(8)}のだが、酸化することによって分子量が増加し、長波長側にシフトし

ているため、くさび型になった。

1100, 1050 cm^{-1} の吸収バンドはそれぞれ硫酸イオン, 硫酸水素イオンによる。この吸収バンドは単分子層モノマーを吸着させているときだけの吸収強度と重合させた後の吸収強度変化は非可逆であったことから電極表面上で重合反応が起こったことを示している。

この表面分析からも, 単分子層のモノマー吸着が起こっているAu電極表面ではカップリング反応が起こっていることがわかる。さらにベンゼン環の1, 4-位で起こっていることもわかった。

以上の結果を総合して, 電極表面に単分子層で重合したポリ(o-メルカプトアニリン)重合膜の構造は Fig. 5.4 のようになっていることが示唆される。

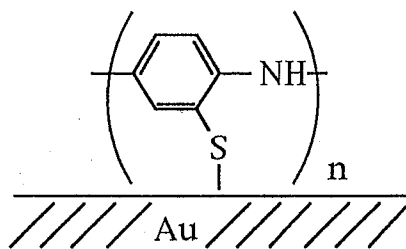


Fig. 5.4 Structure of poly(o-mercaptoaniline).

定常状態になったこの電極のレドックスピーク電位と電流, それぞれの耐久性を調べた。サイクリックボルタンメトリーによる繰り返し掃引である ($-0.2 \sim 1.0 \text{ V}$, 0.1 V s^{-1})。1000回を越える掃引を繰り返したが, レドックスピーク電位, レドックスピーク電流どちらの値も変化はないという非常に高い安定性を示した。

この電解酸化重合膜は単分子層しか厚みを持たないので多分子層に重合した電解酸化重合膜とは同じドーピング, 脱ドーピング過程は起こらない。すなわち, この場合にはイオンの出入りに起因するレドックス特性の変化は起こりえない。また, アニオン性の吸着種はイオン半径が, 酸化状態にあるベンゼン環よりも小さい。したがって, 陽分極することによって単分子層の電解酸化重合膜が求核攻撃されるのではなく, 電解酸化重合膜よりもさらにカチオン性になっている電極表面に求核種が吸着する。その結果, 単分子層の電解酸化重合膜は高い安定性を示したのである。

5.4 結論

チオール基を有するモノマーを自己組織化した後、電解重合することにより単分子層の電解酸化重合膜の作製に成功した。この重合膜が均一に広がっていることは電気化学的手法と分光学的手法を駆使することによって証明された。

また、作製された単分子層の電解酸化重合膜は繰り返しの電位掃引に対して極めて高い安定性を示した。

一般的によく知られた、モノマー溶液中での電解重合法では初期過程に核化が起こる。その核が成長して隣接したもの同士が接触し融合して膜になる。そのため、表面には凸凹が残り平滑な膜にならない。これに比べると本研究による電解酸化重合膜はきわめて均一な単分子層を成しているので、超分子膜としての機能が期待される。その一例としてこの超薄膜を土台にした機能性有機薄膜のエピタキシャル成長にも応用が可能であろう。

References

- (1) (a) T. Komori, and T. Nonaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5690(1983).
(b) T. Komori, and T. Nonaka, *ibid.*, **106**, 2656(1984).
- (2) 高分子化学会高分子錯体研究会編, “高分子機能電極”, 学会出版センター, 1983, p22-23.
- (3) K. Ataka, K. Yoshii, M. Osawa, and T. Yotsuyamagi, '95 Annual Meet. Electrochem. Soc. Jpn., Sendai, April 4, 1994, Abstr. p194.
- (4) (a) R. J. Willcut, and R. L. McCarely, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10823(1994).
(b) R. J. Willcut, and R. L. McCarely, *Langmuir*, **11**, 296(1995).
- (5) N. Sato, and T. Nonaka, *Chem. Lett.*, **1995**, 805(1995).
- (6) (a) E. Katz, D. D. Sclereth, and H-L. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.*, **367**, 59(1994).
(b) J. J. Hickman, P. E. Laibinis, D. I. Auerbach, C. Zou, T. J. Gardner, G. M. Whitesides, and M. S. Wrighton, *Langmuir*, **8**, 357(1992).
- (7) (a) Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima, and T. Kawagoe, *Macromolecules*, **21**, 1297(1988).
(b) D. Chinn, J. DuBow, J. Li, J. Janata, and M. Josowicz, *Chem. Mater.*, **7**, 1510(1995).
(c) A. Gruger, A. Novak, A. Régis, and Ph. Colomban, *J. Molecular Structure*, **328**, 153(1994).
- (8) J. Tang, X. Jing, B. Wang, and F. Wang, *Synth. Met.*, **24**, 231(1988).

第6章 ゲル共析電解酸化重合膜被覆電極の創製

6.1 緒言

1979年, Diazらによってポリピロール被覆電極の作製が報告されてから約十年の間, 電解酸化重合膜に関する研究は夜に日をついで盛んに行われてきた。1980年代はかつてのゴールドラッシュのようにシャベル一つでそのあたりを掘ればどこから何か出てくるといった風であった。しかし, 1990年代に入るとその可能性はめっきり減った。比較的簡単な基礎研究はそのころまでにおおかた行われてしまったからである。16年が過ぎたいまでは, やや色褪せてきたようにさえ感じられる。しかし実際には, 新しい応用研究をするのに十分なデータが蓄積された期に達したということができる。

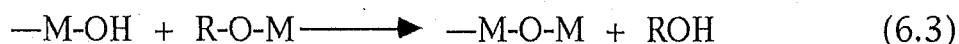
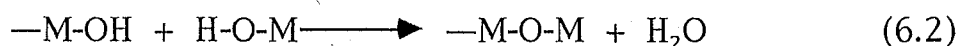
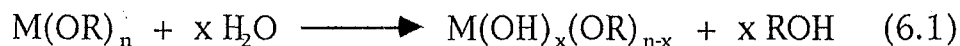
本章では, すでに十分な基礎研究が行われてきたゾル-ゲル法と電解酸化法とをそれぞれ組み合わせることに着目した。この方法による新規の被覆電極の作製方法と電気化学特性およびその応用性について報告する。

まずはじめにゾル-ゲル法について簡単に説明する。

6.1.1 ゾル-ゲル法

ゾルとはコロイド分散液のことである。本格的な研究は大科学者であり電気化学の天才でもあったマイケル・ファラデーが始めた。彼は金コロイドについて精力的な研究をし, コロイド溶液を分子集合体の分散液であることを明らかにした(1856~57年)⁽¹⁾。ゲルとはコロイド分散系が流動性を失って固化した状態のことである。

現在でいうゾル-ゲル法とは, 金属を中心とした無機化合物のアルコキシドの溶液(ゾル)を酸あるいはアルカリによる加水分解でゲル化を行う方法のことである。反応式を(6.1)~(6.3)式に表した。ここではM:金属イオン, ROH:アルコールとした。ゾルは(6.1)式のように加水分解され, (6.2)式の脱水反応と(6.3)式の脱アルコール反応による重縮合反応が続く⁽²⁾。



最終生成物はセラミックスやガラスと称される酸化物（無機高分子）となる。この合成法は工業レベルでも盛んに利用されている。

Dislichによると、ゾル-ゲル法による無機材料の合成はまず1946年に始められた⁽³⁾ そうである。この方法を利用した薄膜作製の研究は当時からすでに行われてきたのだが、金属アルコキシドを使って金属酸化物被膜をガラス上に作製する研究が盛んに行われたのは1960年代のことである⁽⁴⁾。それまでの間はゾルのゲル化という現象を探索する研究が主体だった。

現在のようにゾル-ゲル法の科学技術研究に盛況をもたらしたきっかけになったのは、次の二つのことではないかと考えられている⁽⁵⁾。

- ① 1971年ドイツのショットガラス社によって報告された「ガラス合成の新ルート」と題する論文の発表⁽⁶⁾
- ② Mazdiyasniらの焼結多結晶体を作る研究⁽⁷⁾

つまり、ゾル-ゲル法には実利を生み出す可能性があるとして証明されたからだ。

学問的には、Floryらの統計的な取り扱いに端を発し、1970年代にゲルの相転移現象の発見以後、臨界現象などで確立された複雑な理論や法則の適用がなされた。最近では、フラクタル則による取り扱いなどの研究が盛んに行われるようになった⁽⁸⁾。

6.1.2 ゾル-ゲル法の特徴

ゾル-ゲル法が脚光を浴びることになったのは、従来の合成方法と比較して、次のような利点があるからである。

- ① 従来の熔融塩冷却法や焼結法に比べて（パイレックスガラスの場合、1600℃）よりもかなり低温（620℃）でガラスやセラミックスの製造が可能⁽⁶⁾。（このことにより、製造に必要な加熱エネルギーが少なくすむ上に、不純物の混入を防止することもできる。）
- ② ゲル化は100～150℃以下の低温でも可能なため、有機分子⁽⁹⁾や有機高分子⁽¹⁰⁾、場合によっては酵素⁽¹¹⁾までも加えておくことによって新機能性ゲルの製造が可能。
- ③ 粉体処理をせずにバルク体（ロッドやディスク）、ファイバー、コーティン

グ膜などに成形が可能。

- ④ 従来の方法では作ることができない結晶を持つセラミックスができる⁽¹²⁾。
- ⑤ ゲル化した温度を低くした場合、生成したゲルは多孔質 (10~1000 m²/g) であるため、生成後に機能特性を示す有機分子や無機コロイド粒子、金属イオンを容易に導入することができる⁽⁷⁾。
- ⑥ ゼルの加水分解の方法により、曳糸性ゾル (酸加水分解) にしたり顆粒状ゲル (アルカリ分加水分解) にしたりすることができる⁽⁵⁾。

これらの特徴を利用することにより、新機能性材料を作る上で限りない可能性を持っている。このような分野は将来性が非常に高いものとして注目されている。

6.1.3 ゼル-ゲル法による機能性材料の合成例

ゼル-ゲル法によって得たセラミックスは単体でも様々な物性を示すものが多い。たとえば、強誘電性、磁性、耐摩耗性などである。それらの物性を利用して、基体の表面改質や保護膜としての利用、また電磁気・光学特性を活用した機能性膜として応用されている。それらの応用例をまとめると次のようになる⁽¹³⁾。

Table 6.1 Functional thin film prepared with sol-gel method.

Function	Chemical composition
Dielectric	Pb(Zr, Ti)O ₃ , BaTiO ₃ , (Sr, Ba)Nb ₂ O ₆ , K(Ta, Nb)O ₃
Piezoelectric	Pb(Zr, Ti)O ₃ , LiNbO ₃ , LiTaO ₃
Conductivity	(In, Sn) ₂ O ₃ , (Ti, Sn)O ₂ , ZnO
Super conductivity	Ba ₂ YCu ₃ O _x , Ba ₂ YCu ₄ O _x , BiSrCaCuO _x
Magnetic	(Mn, Zn)Fe ₂ O ₄ , (Fe, Co) ₃ O ₄
Optics	TiO ₂ /SiO ₂ , SnO ₂ , ZnO
Electrochromism	(Pb, La)(Zr, Ti)O ₃ , LiNbO ₃ , LiTaO ₃
Corrosion-resistance	SiO ₂
Abrasion-resistance	ZrO ₂

現在のところ、ゾル-ゲル法に関する研究はシリカゾルがもっとも盛んに行われており、
 実用化されている応用例は多い。次のようなものがある⁽²⁾⁽¹⁴⁾。

Table 6.2 Physical properties and products of silica sol.

Physical properties	Applicable properties	Products
Bonding	Adhesive bond for fine cast	Template for golf iron
	Adhesive agent for ceramics fiber	Adiabatic felt for furnace
Coating	Inorganic vehicle	Inorganic paint
Gelation	Non-liquefaction of electrolyte	Colloidal electrochemical cell
	Biotic suitability	Contact lens
Friction	fine hard particle	Polisher for silicon semiconductor
Film	Metal surface treatment agent	Enhancement for anti-corrosion of zinc
Fine particle	Starting material for fine ceramics	Mullite, zircon
Porous	Catalyst carrier	Catalysis
	Hydrophilic	Napkin

以上のような使用法以外に有機化合物などのまったく異なる材料と組み合わせた複合材料の合成方法としても注目されている。

いままでの複合材料は、高分子化合物（プラスチック）、無機物（セラミックス）、木材、金属を四大材料として組み合わせたものである。無機物フィラーの添加による有機高分子材料の強化、コーティングによる表面処理などは、従来からよく知られていた。これらの複合材料はいずれも既存材料の観点からつくられたものである。

これに対してゾル-ゲル法を利用した複合材料では、高機能・高性能の材料開発に関する研究が活発になってきている。特に、異種材料の分子レベルで組み合わせた複合材料は新規の特性を有する材料として期待されている。従来のものを第一世代の複合材料とすると、いわゆる第二世代の複合材料であるといえる⁽¹⁵⁾。

ゾル-ゲル法を組み合わせた複合材料の具体的な合成方法は次のようになる。

ゾル中に機能性分子を分散させてからゲル化を行う。生成物として分子レベルでの有機-無機ハイブリッドポリマーという新機能複合材料が得られる。このようなハイブリッ

ドポリマーは有機材料とセラミックスとの中間的な特性を示すことが期待される。しかもその組成を幅広く変えることが可能なことから、セラミックスの改質だけでなく、有機材料の改質としても利用できる。さらには、まったく新しい材料としての複合特性を有した材料の開発としても期待されている。

6.1.4 本章の研究概要

ゾルを金属表面上にキャストした後、ゲル化すると金属表面の酸化表面（水酸基）と共有結合をしてゲル化することが知られている⁽¹⁶⁾。そこで、本章ではゾル溶液中にモノマーを溶かし込んで電解重合を行った。この手法を用いることにより、電解重合膜内に均一にアニオン性のゾルを取り込み、しかもゲル化したときには電極表面とゾルが共有結合をし⁽¹⁷⁾、同時に電解重合膜内部に無機高分子であるゲルのネットワークができることが期待できる。この現象が起これば、ゲルがアンカーとなり電解重合膜と電極との接合性をより高めるだけでなく、ゲルがマトリックスとなり電解重合膜を支えるはずである。その結果として電解重合膜の安定性を高めることになるのではないかということから本研究に着手した。

なお、多孔質であるゲル中に電解重合をおこなったり⁽¹⁸⁾、化学法により作製した導電性高分子をゾル中に溶かし込んでからゲル化した例⁽¹⁰⁾はあるが、本章で用いた手法により電解重合膜とゲルを共析させた被覆電極の報告は世界ではじめての例である⁽¹⁹⁾。

6.2 実験方法

6.2.1 試薬および装置

【 試 薬 】

電解重合膜用のモノマー；アニリン，ピロール，チオフェン（以上，東京化成）はそれぞれ単蒸留して調製した。ゲルの原料である $(\text{EtO})_4\text{Si}$ （関東化学）， $(\text{n-BuO})_4\text{Ti}$ （和光純薬）はそのまま使用した。

【 装 置 】

電解酸化重合膜の作製とその電気化学特性の評価には potentiostat/galvanostat HSB-151（北斗電工社），通電量の測定には coulomb/amperehour meter HF-201（北斗電工社）を使用した。サイクリックボルタモグラムは x-y recorder F-35（理研電子社）で描画した。

6.2.2 ゲル共析電解重合膜被覆電極の作製

作用極および対極には白金板電極（ $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ）を使用し，参照電極には飽和甘こう電極（SCE）を使用した。作用極の前処理は次のように行った。蒸留水で湿らせた研磨布上，直径 $1 \mu\text{m}$ のアルミナ粉末で研磨して平滑にした。これを超音波洗浄器で洗浄後，アセトンおよび蒸留水で洗浄して乾燥し，ただちに使用した。

6.3 結果および考察

6.3.1 ゲル共析電解重合膜作製

ゾル-ゲル法と電解重合法のそれぞれには適応条件がある。同時におこなうためには条件の最適化が必要である。なぜならば以下のような反応が起こるからである。

- ① 酸の成分比を高くするかあるいはゾルの濃度を高くするとその電解液がただちにゲル化するため，電解重合ができない。
- ② 酸の濃度が低すぎるとアニリンは電解重合ができなくなるかあるいはゲル化が起こらない。
- ③ モノマーの濃度に対するゾルの濃度比が高すぎるとゲル化時に体積収縮比が著しく大きくなり，共析重合膜が基板電極から剥離する。

- ④ 共析電極を作製直後にゲル化をすると電解重合膜の張力がゲル化にともなう体積収縮にもたなくなり、共析重合膜が基板電極から剥離する。
- ⑤ 定電位電解法では膜の成長がすぐに止まってしまい（酸化状態の電極表面ではゲル化が優先的に起こると思われる）、共析膜は作製できない。

以上の問題を考慮した上で、ゾルの濃度を最大限高くして最適化した電解液の組成を Table 6.3 に示した。

なお、多くの機能を有するヘテロポリ酸⁽²⁰⁾ ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$) を使ってゲル化した共析電解重合膜の作製にも成功した。

これらのゲル共析電解重合膜被覆電極の中から、 SiO_2 共析ポリアニリン被覆電極 (SiO_2+PA 電極) のサイクリックボルタモグラム (CV) を Fig 6.1 に示す。

このCVからゲルを共析させることにより電気化学特性が変化していることがわかる。電解重合膜およびゲルの他の組み合わせによる共析電極のCVでも同様に、ゲルを共析させることによってレドックス応答の変化が見られた。

重合膜作製過程に得られたCVではほとんど同じ形状を示していた (Fig. 6.1 (a) ~ (d)) のでゾル添加による粘性の変化が原因ではない。ここでは電解重合膜中に共析したゲルのために基板電極から電解重合膜と電解液界面にいたる電子移動経路が変化したことにより起因していると考えている。端的に言えば、非導電性のゲル共析のため電解重合膜中の電子移動速度が遅くなったため最終的に生成したゲル共析電解重合膜のCVに変化が生じたのであろう。

実際に電解重合膜に取り込まれたゲルの量について調べた結果を Table 6.4 に示した。ここに付記したゲル共析電解重合膜の分子式は、①共析されていない重合膜の分子式と同じ化学組成の膜にゲルが共析された膜であること、②ゲル化は100%進んだこと、の二点を仮定して算出した結果である。

この分子式から、ゾル共存下で電解重合をすれば確かにゲルを共析していることがわかった。モノマーユニット数個に一つのゲルユニットが共析していることから、当初の狙い通り電解重合膜中にゲルがマトリックスを形成していることを示唆している。

そのような共析電極の中から SiO_2+PA 電極の表面形態をSEM分析した結果を Fig. 6.2 に示した。

Table 6.3 Electrolyte for anodically-polymerized gel composite films.

Composite films	Monomer		Gel / ml		60% HClO ₄ /ml	Solvent / ml	
	/ml	(EtO) ₄ Si	(n-BuO) ₄ Ti	/ml		aq.	Acetonitrile
SiO ₂ + polyaniline ^(a)	0.40	0.44					5.0 ^(d)
SiO ₂ + polypyrrole ^(b)	0.70	0.50					4.0
SiO ₂ + polythiophene ^(c)	0.70	2.00			0.70		4.0
TiO ₂ + polyaniline ^(a)	0.4		1.0		0.7		4.0 ^(e)
TiO ₂ + polypyrrole ^(b)	0.7		2.0		0.7		4.0

Each composite film was prepared with potential sweep method (scan rate : 0.1 V s⁻¹).

Potential sweep range ; (a) -0.2 ~ 1.0 V, (b) -0.0 ~ 1.0 V, (c) -0.0 ~ 2.0 V.

Aqueous solvents ; (d) 2 mol dm⁻³ HCl solution. (e) Distilled H₂O.

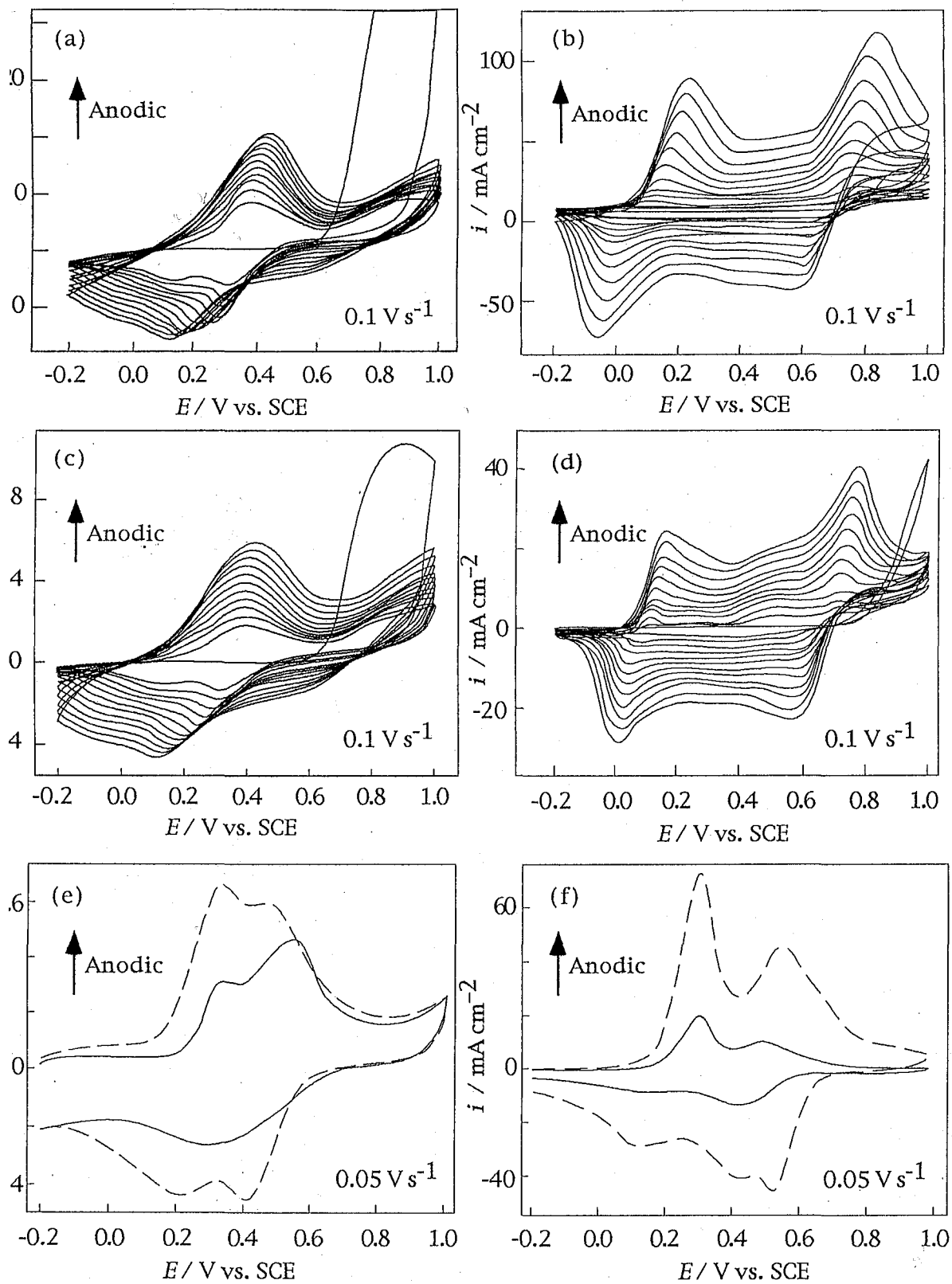


Fig. 1 Electropolymerization of polyaniline (a) without $(\text{EtO})_4\text{Si}$, (c) with $(\text{EtO})_4\text{Si}$, (b) without $(\text{n-BuO})_4\text{Ti}$, (d) with $(\text{n-BuO})_4\text{Ti}$ and cyclic voltammograms of film coated Pt electrodes.

———— ; Polyaniline + gel composite film (e) SiO_2 , (f) TiO_2 .

----- ; Polyaniline

Table 6.4 Elemental analysis data of gel composite films.

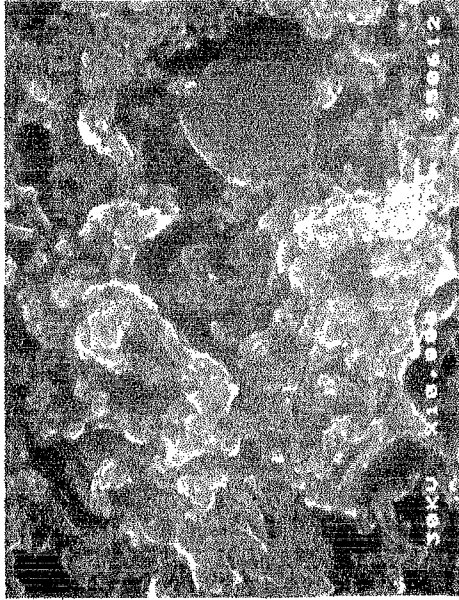
Composite films	H	C	N	Cl	O	Si	Ti	Formula
Polyaniline ^(a)	found	57.34	11.05	18.41				$C_6H_4NH \cdot H_2O \cdot 0.7Cl$
	calcd.	53.80	10.46	18.53	11.94			
SiO ₂ +polyaniline	found	49.40	9.60	17.43		5.65		$C_6H_4NH \cdot H_2O \cdot 0.7Cl \cdot 0.28SiO_2$
	calcd.	50.16	9.75	12.34	11.14	5.47		
Polyaniline ^(b)	found	28.78	5.62	16.52				$C_6H_4NH \cdot 2.5H_2O \cdot ClO_4$
	calcd.	30.59	5.95	15.05	44.14			
TiO ₂ +polyaniline	found	23.58	4.52	13.59			11.56	$C_6H_4NH \cdot 2.5H_2O \cdot ClO_4 \cdot 0.7TiO_2$
	calcd.	24.72	4.80	12.16	35.67		11.50	

(a) Not containing (EtO)₄Si.

(b) Not containing (n-BuO)₄Ti.



(a) PA electrode.



(b) SiO₂+PA electrode.

Fig. 6.2 SEM observation of PA and SiO₂+PA electrodes.

アニリン重合膜のみのSEM写真と比較すると、ゲルを共析させることにより表面の微細構造が変化していることがわかる。SiO₂+PA電極は顆粒粒子はゲルを共析していないアニリン重合膜の顆粒よりも大きい。酸性条件でゲル化しているためゲルは繊維状になっているはずである(6.1.2節参照)。そのためアニリン重合膜が微小顆粒になりにくくなっているのではないかと考えている。

ゲルが存在しない場合は電解酸化重合膜は繊維状の構造をもつため、溶媒の除去にともない部分的な凝集が起こる。そのため多孔質になる。ゲルが共析されているとき、溶媒の除去にともなう凝集は剛直な繊維状ゲルを中心に起こる。そのため電解酸化重合膜のみの表面よりも大きな構造体の集合になったのであろう。

このよう特徴は他のゲル共析電解重合膜でも確認された。

SiO₂+PA電極(5x5 mm², 1/4 角)上に広がっている元素分布をEPMAで測定した。その結果をFig. 6.3に示した。

N原子は均一に分散しているが、他の原子(C, Si)はあまり均一ではない。基板電極であるPtでさえもあまり均一ではない分布状態を示しており、その斑はC元素、Si元素の分布とよく似た分布を示している。重合膜の基本骨格を考えると、N元素とC元素の分布状況は一致しなければならない。また、SEMによる分析では大きく偏折している状況ではなかった。この2点から、実際にはいずれの原子もほとんど均一な元素分布をしているが、基板Pt電極表面上の微小凸凹があるためこのような結果になったのではないかと推察する。

6.3.2 ゲル共析電解酸化重合膜被覆電極のレドックス

ここまでは作製されたゲル共析電解重合膜被覆電極を微視的観点からみた物理特性について議論していたが、ここからは巨視的観点からみた基本的電気化学特性について考察する。

検討した内容はつぎの三項目である。

- (1) ゲル共析電極のレドックス応答の掃引速度依存性
- (2) ゲル共析電極の電位窓
- (3) 繰り返し電位掃引に対する安定性

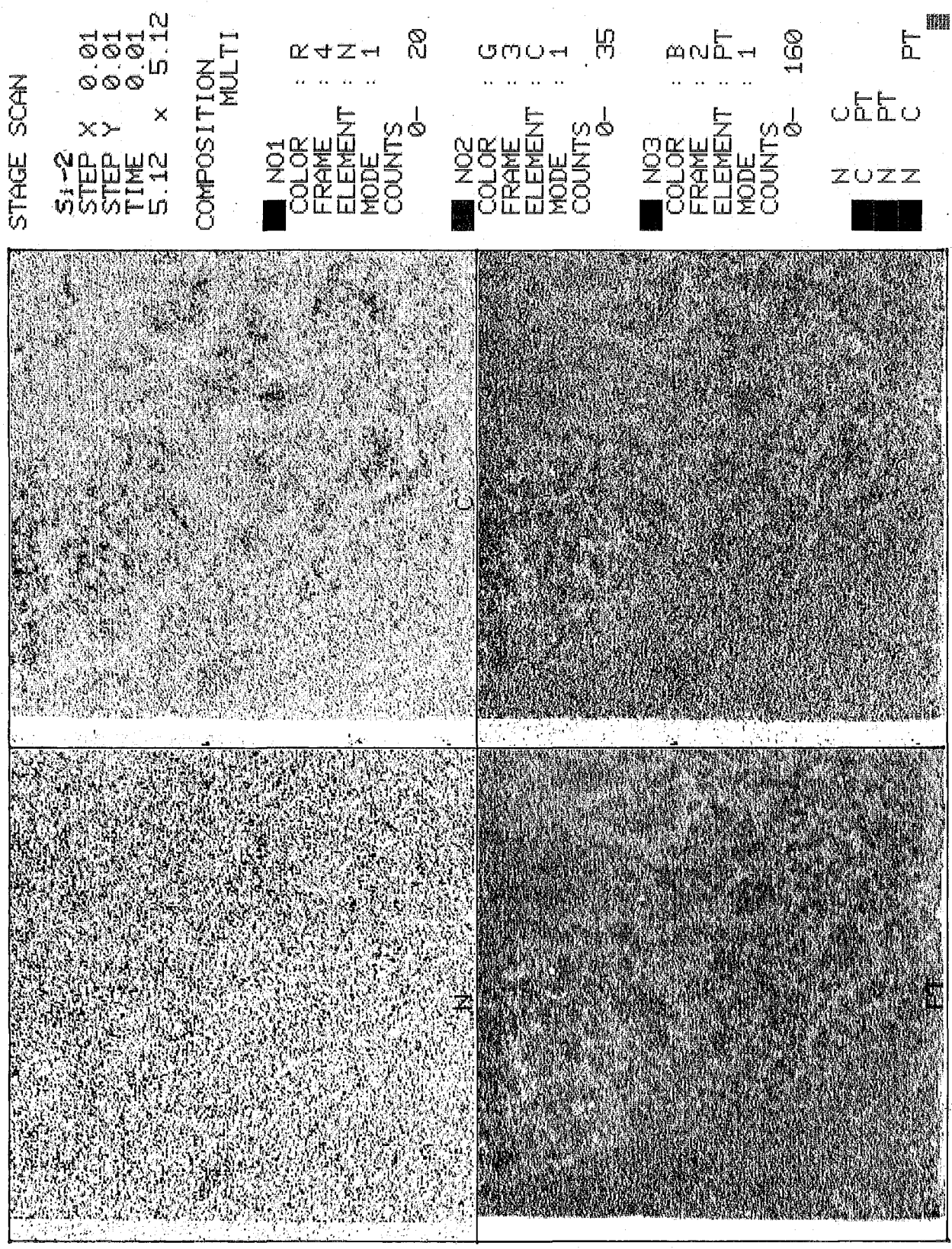


Fig. 6.3 (a) Element distribution on SiO₂ + PA electrode (N, C, Pt).

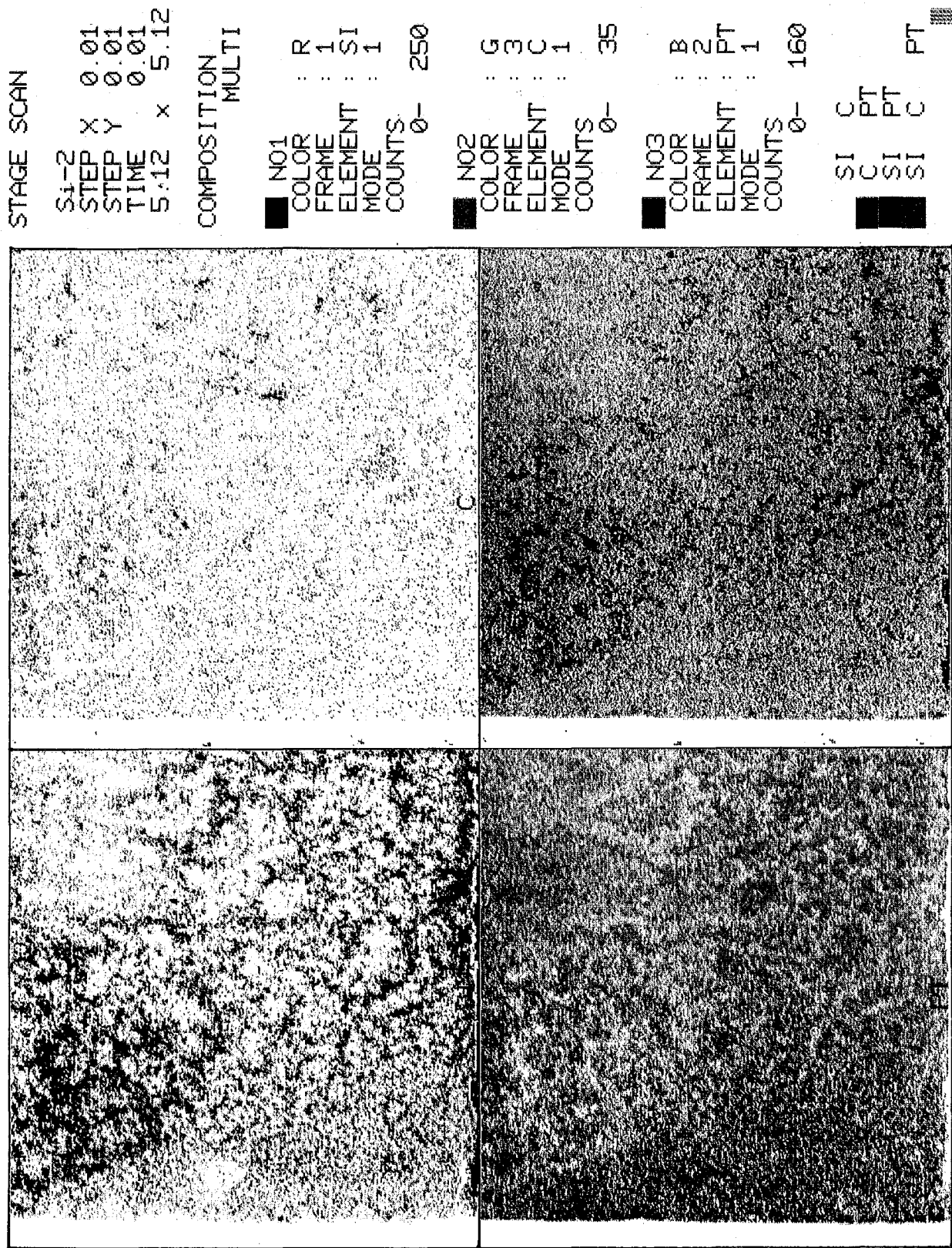


Fig. 6.3 (b) Element distribution on SiO₂ + PA electrode (Si, C, Pt).

【ゲル共析電極のレドックス応答の掃引速度依存性】

アニリン重合膜とゲル共析アニリン電解膜自身のレドックス応答 (Fig. 6.1 に示した CV の第一レドックスピーク) の掃引速度依存性 (掃引電位範囲: $-0.2 \sim 0.45$ V) について検討した結果を Fig. 6.4 に示した。

まずはじめにゲル共析によるレドックスピーク電流の影響について比較検討すると、ゲル共析させた電解重合膜の方が小さくなっていることがわかる。特に TiO_2 を共析させたものはその傾向が顕著に現れている。この原因は電解重合膜作製の電解液中に含まれているゾルの濃度差にある。Table 6.4 を比較検討するとゲル共析電解重合膜中の SiO_2 よりも TiO_2 の方がより多く取り込まれている。そのゲルは非導電性であるため Fig. 6.1 (a)~(d) に示した CV のようにレドックスピーク電流が小さくなったのである。

個々の被覆電極のレドックスピーク電流は 0.10 Vs^{-1} までの掃引速度では直線的な増加を示していることから、ドーパントの拡散律速であることがわかる。しかしそれ以上の掃引速度では、酸化ピーク電流が消失していたので還元ピーク電流は直線的な増加傾向より減少したことがわかる。どちらの重合膜でも膜中の電荷移動が律速となったためである。

レドックスピーク電位の場合、掃引速度 0.10 Vs^{-1} 以下ではいずれの電解重合膜でも酸化ピーク電位はポジティブシフトしている。ここまでの掃引速度ではドーパントの拡散律速となっていることがピーク電流の掃引速度依存性から明らかとなっている。しかしながら、電解酸化重合膜中の活性点までの電荷移動速度は掃引速度より遅いため、ピークになる電位 (ドーパントの拡散律速になる電位) はポジティブシフトしたものと考えている。この現象がおこる場合には一般に還元ピーク電位はネガティブシフトするが、この電解重合膜では逆にポジティブシフトしている。これらの電解重合膜ではドーピング速度 r_1 と脱ドーピング速度 r_2 が異なり、 $r_1 < r_2$ であるため還元ピーク電位はポジティブシフトしたものと考えている。換言すれば、脱ドーピング速度はドーピング速度律速になってきているため還元ピーク電位は掃引速度の上昇にともなってポジティブシフトしたのである。それ以上の掃引速度では酸化ピーク電位が消失しているため還元ピーク電位の挙動も変化が起きたことがわかる。

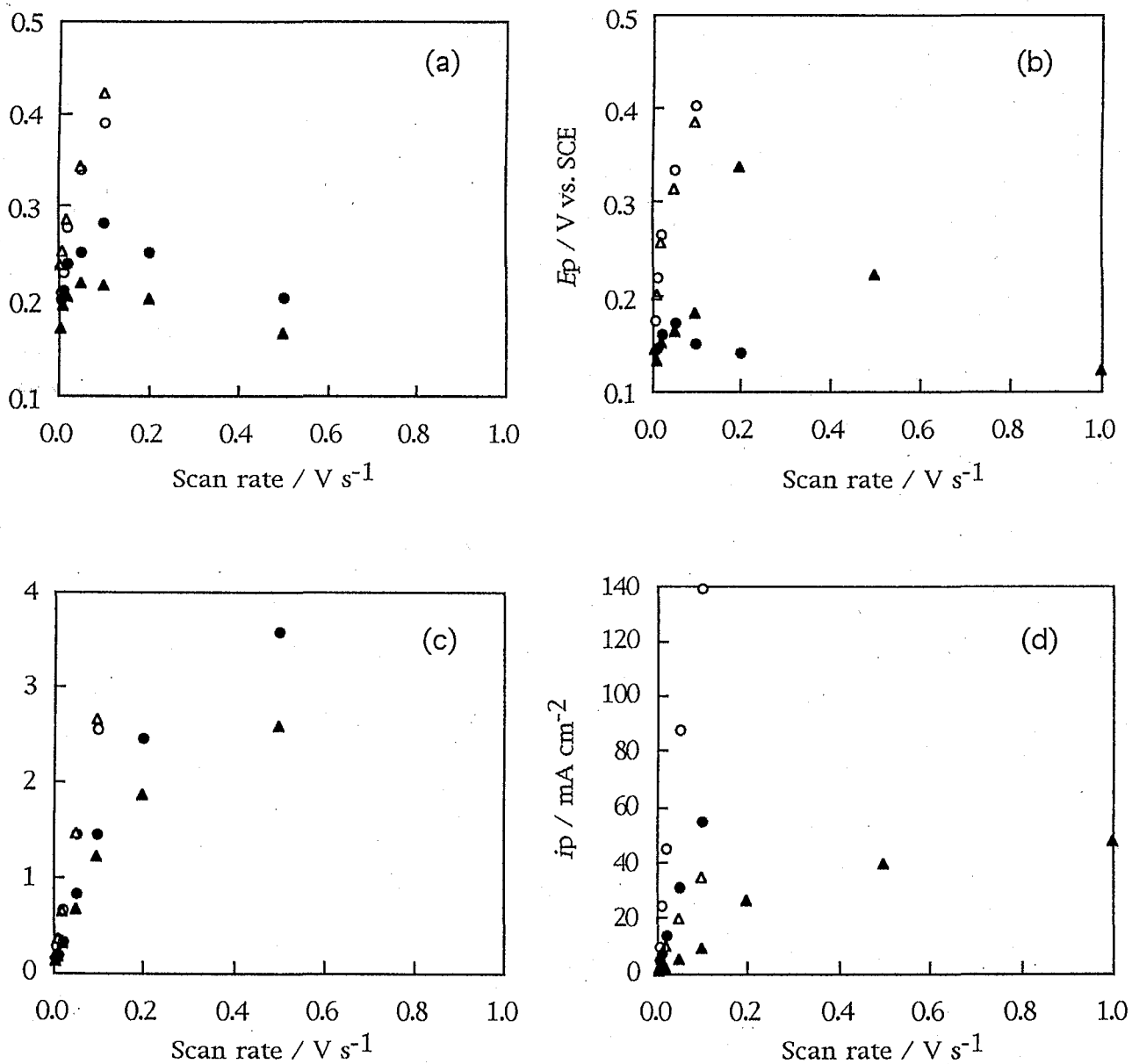


Fig. 6.4 Influence of scan rate for gel composite anodically-polymerized films. (a), (c); SiO₂ + polyaniline; (b), (d); TiO₂ + polyaniline.

Anodic peak of ○; polyaniline, △; gel composite polyaniline.
 Cathodic peak of ●; polyaniline, ▲; gel composite polyaniline.

【ゲル共析電極の電位窓】

被覆電極の基本特性として、使用可能な電位範囲は一般に重要である。そこでこれらゲル共析電解重合膜の電位窓を調べた。その結果が Table 6.5 である。

Table 6.5 Potential window of gel composite anodically-polymerized film.

	Potential window / V vs. SCE		
	0.5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	Acetonitrile ^{a)}	DMSO ^{a)}
polyaniline	-0.52 ~ 1.42	___ ^{b)}	___ ^{b)}
SiO ₂ +polyaniline	-1.88 ~ 1.56	___ ^{b)}	___ ^{b)}
TiO ₂ +polyaniline	-1.88 ~ 1.54	___ ^{b)}	___ ^{b)}
polypyrrole	-0.40 ~ 1.00	-1.80 ~ 0.92	-2.00 ~ 1.00
SiO ₂ +polypyrrole	-1.40 ~ 1.00	-3.00 ~ 1.00	-2.00 ~ 1.00
TiO ₂ +polypyrrole	-1.40 ~ 1.00	-2.80 ~ 1.00	-2.00 ~ 1.00
polythiophene	-0.42 ~ 1.50	-1.80 ~ 2.10	-2.10 ~ 2.10
SiO ₂ +polythiophene	-1.42 ~ 1.50	-2.80 ~ 2.10	-2.80 ~ 2.10
TiO ₂ +polythiophene	-1.42 ~ 1.50	-2.80 ~ 2.10	-2.80 ~ 2.10

a) 0.2 mol dm⁻³ CF₃COOH. c) Films peeled off with swelling.

ゲルを共析することによっていずれの重合膜も電位窓は還元側で非常に広がったことがわかる。とくに、硫酸水溶液中では水素発生が激しく起こっているにもかかわらず（未修飾 Pt 電極よりは抑えられている）基板電極からはがれ落ちることはなく、同時に膜自身のレドックス応答にはほとんど影響をおよぼすことはなかった。ゲル共析させていない重合膜の場合、水素発生により容易に剥離した。このことからゲルは電解重合膜と基板電極表面とのアンカーの役割をしていることがわかる。

定性的な評価ではあるが、それぞれのゲル共析電解重合膜被覆電極を濃硫酸中に浸漬して電解重合膜を完全に溶解されるまでの時間を調べた。超音波洗浄器中で溶解を促進したところ、ゲルを共析していない重合膜被覆電極は10分とかからずすべて溶解した。

ところがゲルを共析させた場合は1時間照射しても完全にははがれなかった。最終的には機械的な摩擦によつてはがすしかなかった。このことからゲルを共析することにより電解重合膜と基板電極との密着性が非常に高くなったことを示唆している。

しかしながら、酸化側の電位窓は広がっていない。ゲルを共析して酸素発生に対しても安定性を向上させる以前に、電極酸化による不活性化に電解重合膜がもたなかった。ゲルは電極酸化による不活性化にはまったく影響をおよぼさないことがなかった。

一般に電解重合膜は多孔質であるため、このような効果がゲルを共析していない電解重合膜上にゲルを析出された場合にも得られる可能性がある。その検証をしたところ、ゲルを電解重合膜上に後から析出させても電位窓はゲルを共析していない場合と同じであった。すなわち、電解重合膜上にゲルを析出させるだけでは電解重合膜と電極表面との密着性を向上させるにはいたらないことが明らかとなった。

以上の結果から、ゾル共存下で電解重合をしてはじめて電解重合膜の電位窓が広がることがわかった。ゲルを共析させることにより還元側の電位窓を著しく広くさせることができるが、酸化側の電位窓にはまったく影響をおよぼさないことがわかった。

【繰り返し電位掃引に対する安定性】

一般的に、修飾電極をさまざまな分野で応用するためには電極活性な環境下で繰り返し使用できなければならない。

そこでゲル共析電解重合膜電極の繰り返しの電位掃引に対する安定性を評価した。

ゲルを共析したアニリン重合膜と共析していないアニリン重合膜被覆電極それぞれの結果を Fig. 6.5 に示した。第一酸化ピークに注目したので掃引電位範囲は $-0.2 \sim 0.45$ V (0.1 V s^{-1}) である。

この結果から、どちらの電極も連続した電位掃引に対する安定性はレドックスピーク電位、レドックスピーク電流のどちらも非常に高い安定性を示していることがわかる。すなわち、ゲルを共析したことが連続した電位掃引に対する安定性には効果が現れなかった。

他の組み合わせで作製されたゲル共析電解重合膜電極でも同様の結果を示した。

以上の結果から、連続した電位掃引に対する安定性にはゲル共析の効果が現れないことがわかった。

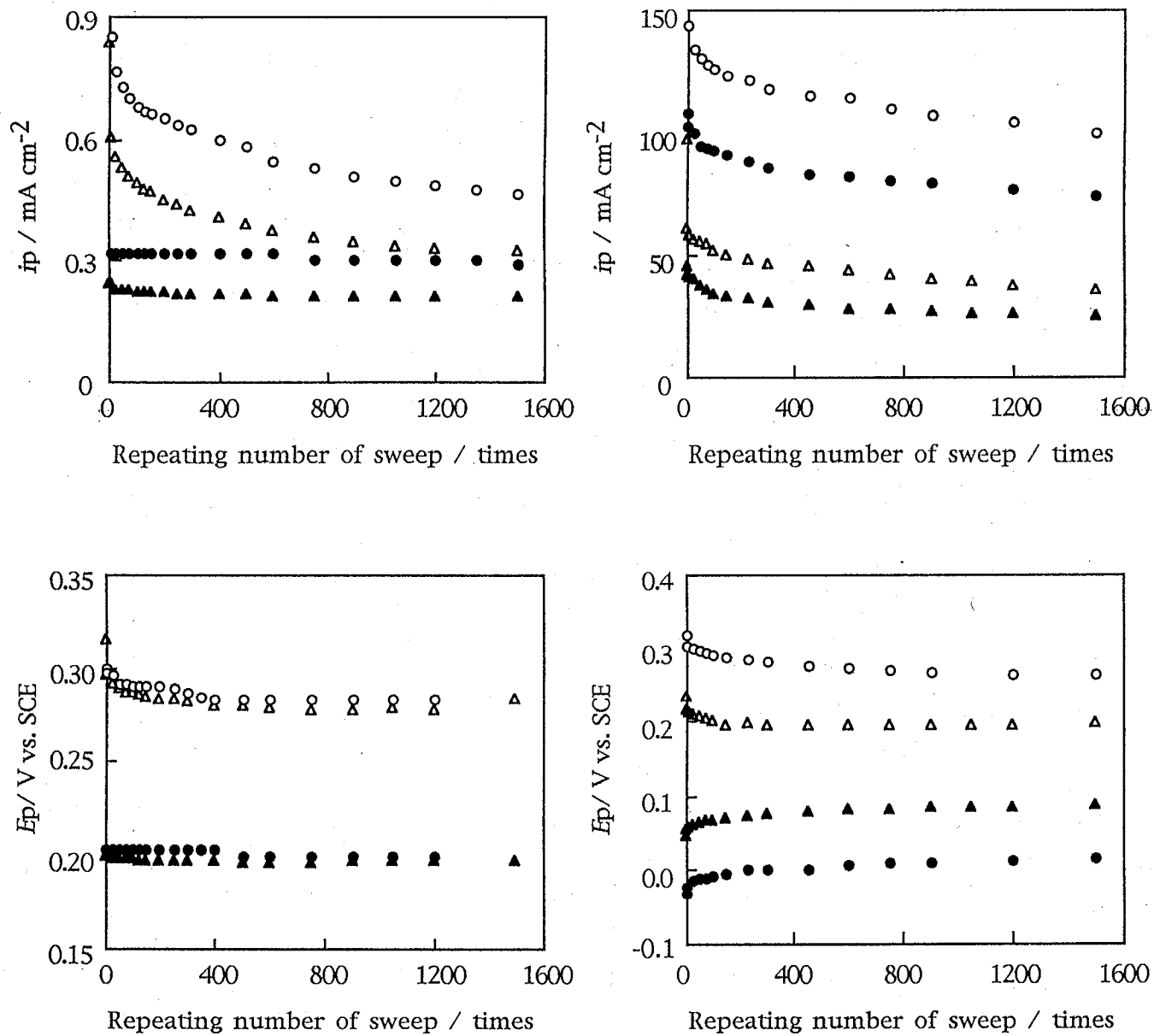


Fig. 6.5 Influence of repeating potential sweeps on the activity and stability. (a), (c); SiO_2 + polyaniline: (b), (d); TiO_2 + polyaniline.

Anodic peak of \circ ; polyaniline, Δ ; gel composite polyaniline.
 Cathodic peak of \bullet ; polyaniline, \blacktriangle ; gel composite polyaniline.

6.4 結論

以上の結果を総合してまとめると、次のようになる。

- (1) 分子レベルでゲルを共析した電解重合膜はさまざまな組み合わせで作製することが可能。
- (2) ゲルを共析させることにより電解重合膜が使用可能な電位窓が著しく広くなった。特に還元側に広くすることが可能。
- (3) 1.4 節で述べたとおり、電解重合膜には非常に多くの機能がある。また同様にゲルにも多くの機能があることを6.1.3 節で触れた。この二つの多機能性材料を分子レベルで共析させることに成功したことから、多くの機能性材料創製への可能性が生まれた。

これらの結論をもとに多くの新規材料が生まれることを確信している。

References

- (1) 橘高茂治, 竹田邦雄, 児玉美智子 訳, “エレクトロコロイド科学の基礎”, (株) 化学同人, 1992, 京都, p 12.
- (2) 作花済夫, “ゾルーゲル法の科学”, (株) アグネ承風社, 1988, 東京, p24.
- (3) H. Dislich, *J. Non-Crystal. Solids.*, **73**, 599(1985).
- (4) 作花済夫, “ゾルーゲル法の科学”, (株) アグネ承風社, 1988, 東京, p20.
- (5) 作花済夫, 現代化学, **1994**(5), 20(1994).
- (6) H. Dislich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **10**, 363-370(1971).
- (7) K. S. Mazdiyasi, R. T. Dolloff, and J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 523(1969).
- (8) 中前勝彦, 宮田隆志, 化学と工業, **45**, 910(1992).
- (9) (a) D. Ravaine *et al.*, *J. Non-Crystal Solids*, **82**, 210(1986).
(b) A. Avnir *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5956(1984).
(c) D. Avnir *et al.*, *J. Non-Crystal Solids*, **74**, 395(1985).
(d) 谷俊朗, セラミックス, **21**, 111(1986).
(e) T. Tani *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **58**, 3559(1985).
- (10) G.-W. Jang, “Air Force Office of Scientific Research”, Bolling AFB, DC., 1994, United States, AD-A278 381.
- (11) M. Tsionsky, G. Gun, V. Glezer, and O. Lev, *Anal. Chem.*, **66**, 1747(1994).
- (12) 作花済夫, 化学と工業, **45**, 906(1992).
- (13) 平野眞一, 化学と工業, **45**, 918(1992).
- (14) 吉田明利, 化学と工業, **45**, 915(1992).
- (15) 中條善樹, 化学と工業, **46**, 1567(1993).
- (16) 作花済夫, “ゾルーゲル法の科学”, (株) アグネ承風社, 1988, 東京, p88.
- (17) 橘高茂治, 竹田邦雄, 児玉美智子 訳, “エレクトロコロイド科学の基礎”, (株) 化学同人, 1992, 京都, p88.
- (18) K. Gilmore, A. J. Hodgson, B. Luan, C. J. Small, and G. G. Wallace, *Polym. Gels and Net.*, **2**, 135(1994).
- (19) Naotake Sato, and Tsutomu Nonaka, in preparation.
- (20) 社団法人 日本化学会 編, “化学総説20 ポリ酸の化学”, 学会出版センター, 1993, 東京.

第7章 ゲル共析電解重合膜被覆電極によるレドックス化学種の酸化還元応答

7.1 緒言

第6章ではゲル共析電解重合膜被覆電極は新しい型の修飾電極であり，作製された被覆電極は高い安定性を示し，汎用性も広いことを明らかにした。すなわち，モノマーはアニリン，ピロール，チオフェンといった電解重合膜の素材料として広く使われているもので可能であり，ゾルは $(\text{EtO})_4\text{Si}$ ， $(\text{n-BuO})_4\text{Ti}$ といったゾル・ゲル法で使われる基本原料が使用可能であることが明らかとなった。また，加水分解に必要な酸として多機能性のヘテロポリ酸も使用可能であることがわかった。

そこで，本章では基本的な原料（アニリンと $(\text{EtO})_4\text{Si}$ およびアニリンと $(\text{n-BuO})_4\text{Ti}$ から作製したゲル共析電解重合膜の電気化学特性の評価をした結果を報告する⁽¹⁾。電気化学特性としてレドックス化学種との反応性を検討した。使用したレドックス化学種はポリアニリン電極で触媒作用が認められた Fe(II)/(III) 系化学種とした。

7.2 実験

7.2.1 試薬および装置

【 試 薬 】

電解重合膜用のモノマー；アニリン，ピロール，チオフェン（以上，東京化成）はそれぞれ単蒸留して調製した。ゲルの原料である $(\text{EtO})_4\text{Si}$ （関東化学）， $(\text{n-BuO})_4\text{Ti}$ （和光純薬）はそのまま使用した。

被覆電極の電気化学的評価には $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ （以下，関東化学社製の特級試薬）N，N-ジメチルアミノメチルフェロセン（ $\text{Fe} \cdot \text{dam}$ ）（以下，東京化成）をレドックス化学種として使用した。

【 装 置 】

電解酸化重合膜の作製とその電気化学特性の評価には potentiostat/galvanostat HSB-151（北斗電工社），サイクリックボルタモグラムは x-y recorder F-35（理研電子社）で描画した。

7.3 結果および考察

7.3.1 ゲル共析アニリン重合膜被覆電極によるレドックス化学種の応答

SiO₂共析アニリン重合膜被覆 (SiO₂ + PA) 電極および TiO₂共析アニリン重合膜被覆 (TiO₂ + PA) 電極によるレドックス化学種の酸化還元応答を Fig. 7.1 に示した。

これらのレドックス化学種はゲルを共析させていないポリアニリン被覆 (PA) 電極ではレドックス触媒作用があるにもかかわらず, SiO₂ + PA 電極では選択的に Fe^{2+/3+} の応答を阻害し, Fe•dam^{0/1+}, Fe(CN)₆^{3-/4-} の応答を促進している。このような電気化学特性は TiO₂ + PA 電極でも確認された。

この現象を探るために以下の三点について詳細な検討を行った。

- (1) 掃引速度依存性
- (2) SiO₂ + PA 膜の膜厚依存性
- (3) SiO₂ + PA 膜に含まれるゲル濃度依存性

これらの結果について以下に述べる。

7.3.2 掃引速度依存性

Figure 7.1 に示したCVからFe(II)/(III) 化学種の酸化還元反応は単純ではっきりとした酸化還元応答を示している。そこで, 第4章と同様に Fe(II)/(III) 化学種の電極反応の触媒活性と可逆性を定量的に評価するため以下の式を適用する。ここで \bar{i}_p は酸化還元応答の平均電流密度, ΔE_p はピークセパレーションである。

$$\bar{i}_p = \frac{1}{2} (|i_{pa}| + |i_{pc}|) \quad (7.1)$$

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (7.2)$$

この式の i_{pa} と i_{pc} はそれぞれ酸化ピーク電流密度と還元ピーク電流密度である。 E_{pa} と E_{pc} はそれぞれ酸化ピーク電位, 還元ピーク電位である。これらの式で \bar{i}_p は電極触媒の活性, ΔE_p は電極反応の可逆性の指標となる。

CVから得られたレドックスピーク電位, レドックスピーク電流を (7.1), (7.2)

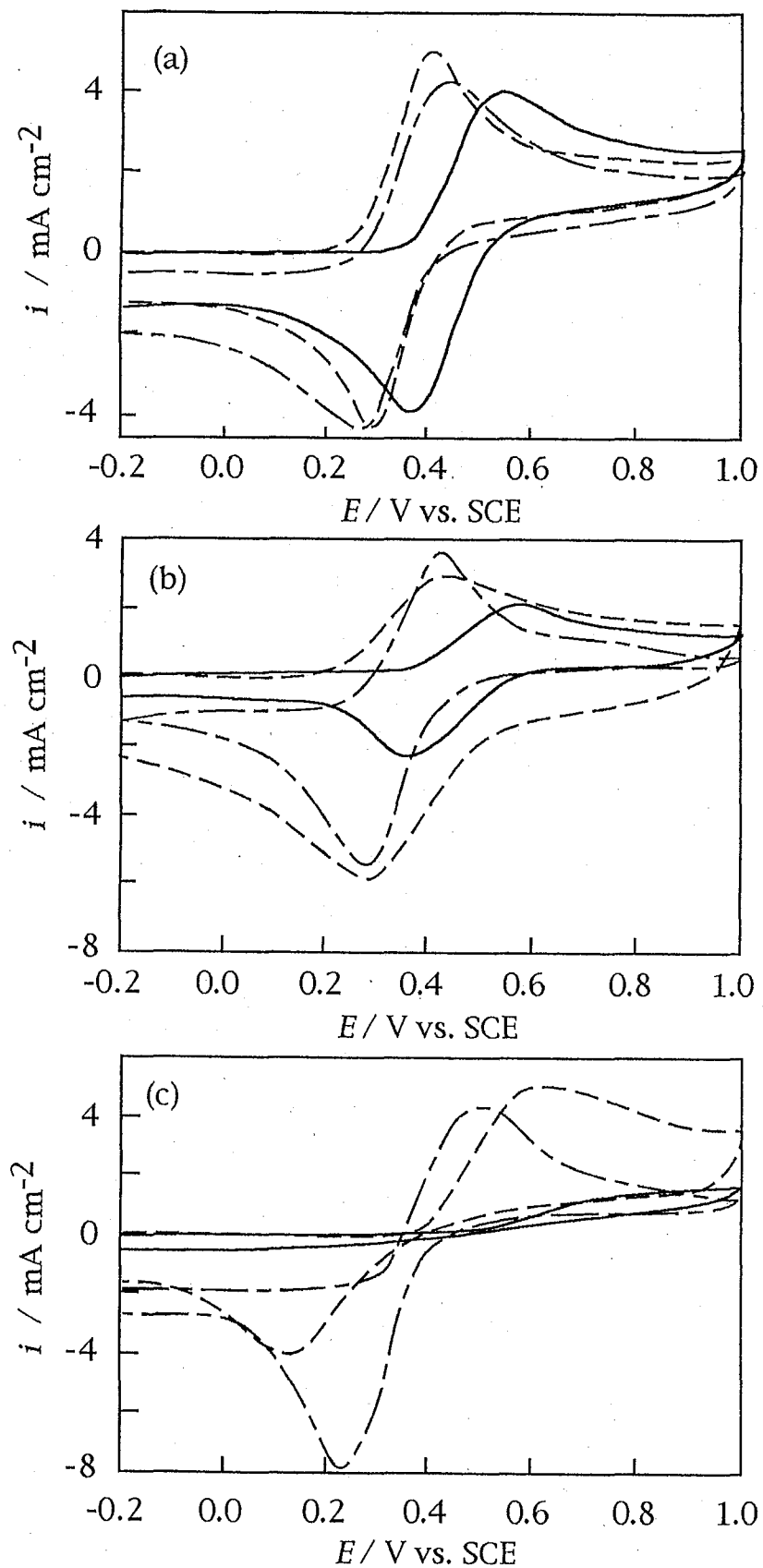


Fig. 7.1 Cyclic voltammograms of Fe(II)/(III) species (a) on bare Pt, (b) on PA, and (c) on SiO_2 +PA composite electrode in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(II)/(III) species}$ at 0.1 Vs^{-1} . _____, $\text{Fe}^{2+/3+}$; _____, $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$; - · - · - ·, $\text{Fe}\cdot\text{dam}^{0/1+}$.

式に代入し、 ΔE_p と \bar{i}_p の掃引速度依存性を Fig. 7.2 に示した。

PA 電極および $\text{SiO}_2 + \text{PA}$ 電極による Fe(II)/(III) 系レドックス化学種の ΔE_p は掃引速度にかかわらず、 $\text{SiO}_2 + \text{PA}$ 電極の方が大きくなっている。 \bar{i}_p は $\text{SiO}_2 + \text{PA}$ 電極の方が小さくなった。この二点から、 SiO_2 を共析させることにより Fe(II)/(III) 系レドックス化学種の電子移動速度が低下していることがわかる。 SiO_2 は非導電性であるため PA と電子受容体、電子供与体との電子移動が妨げられているためと考えている。

PA 電極による ΔE_p と \bar{i}_p を $\text{SiO}_2 + \text{PA}$ 電極による場合とを比較して、ゲル共析が電子移動におよぼす影響を Fe(II)/(III) 系レドックス化学種の種類別に注意深く検討すると、配位子を有する $\text{Fe}^{2+/3+}$ の場合にもっとも大きく、有機配位子を有する $\text{Fe} \cdot \text{dam}^{0/1+}$ の場合にもっとも小さいことがわかる。

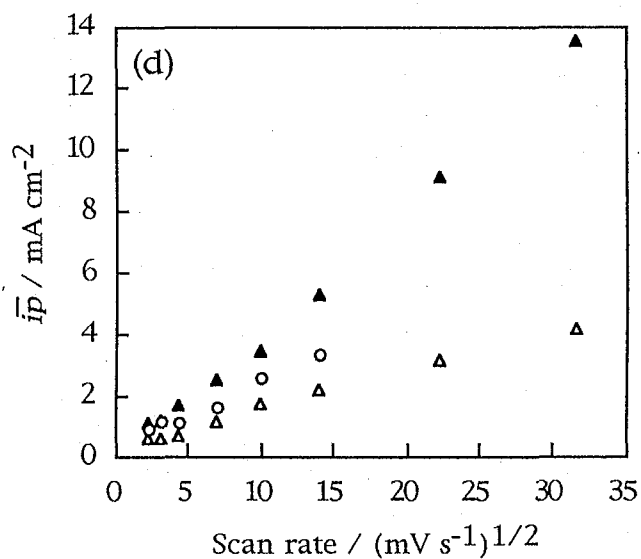
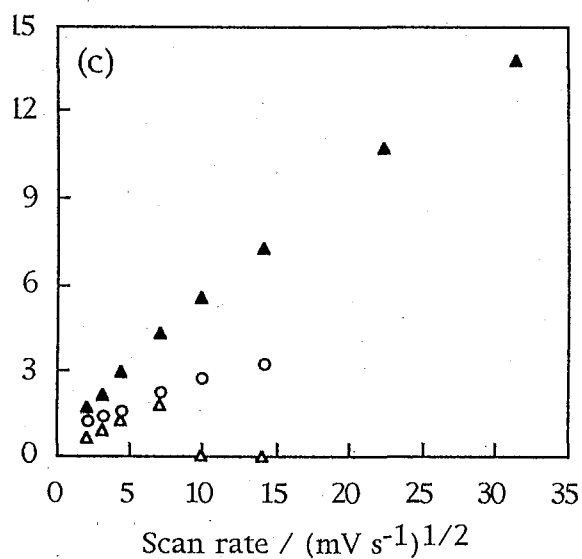
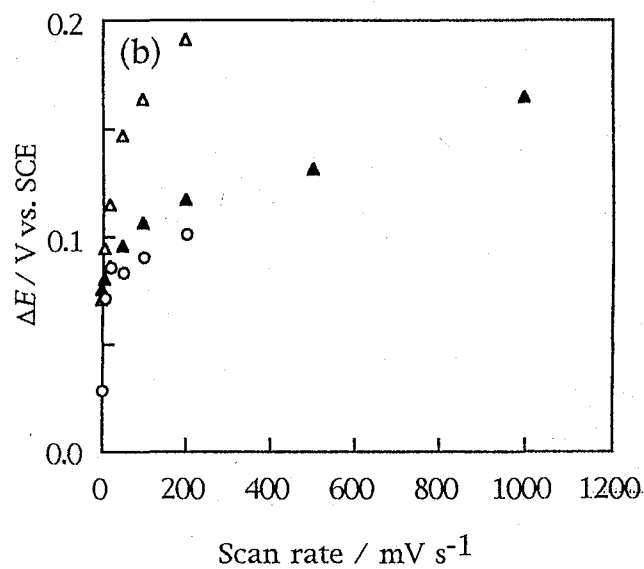
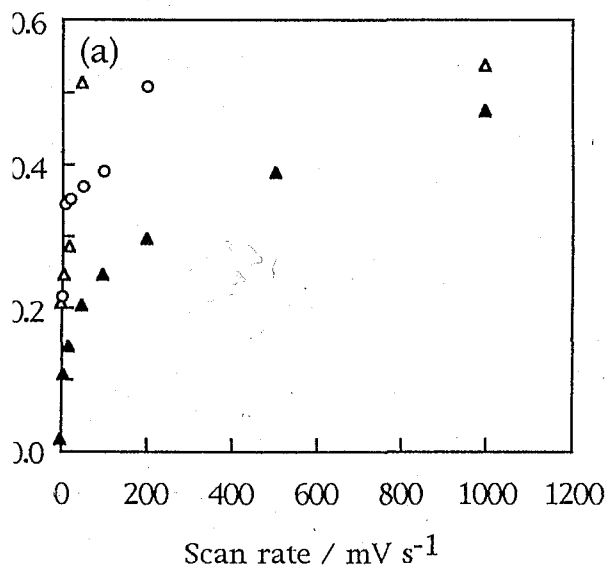
また、PA 電極では \bar{i}_p はいずれの Fe(II)/(III) 化学種でも掃引速度 $v^{1/2}$ に比例している（拡散律速の電極反応）が、 $\text{SiO}_2 + \text{PA}$ 電極では配位子をもたない $\text{Fe}^{2+/3+}$ の場合 $v^{1/2}$ に比例していない。この反応のみが電子移動律速の電極反応になっている。

この機構を解明するためには電解酸化重合膜とレドックス化学種との電子移動過程を考察する必要がある。

電子移動が起こるためには電子供与体と電子受容体との接触が必要である。これが起こる過程の違いによって電極反応が拡散律速になったり電子移動律速になったりする。したがって、この原因を考えるためには電子移動の対象となっている次の三点について考えなければならない。

- ① Fe(II)/(III) 化学種の分子構造
- ② Fe(II)/(III) 化学種と被覆電極との親和性
- ② 拡散律速になっている PA 電極と電子移動律速になっている $\text{SiO}_2 + \text{PA}$ 電極それぞれの被覆膜中の電子移動過程の差異

まずはじめに①について考察する。 SiO_2 共析にあまり影響を受けなかったのは $\text{Fe} \cdot \text{dam}^{0/1+}$ であるが、これは有機配位子を有しているため水溶液中では溶媒和分子は非常に少ない。この化学種はアミノ基を有しているため、酸性水溶液中では四級化している。しかしながら分子構造から見るとこれが占める割合は小さい。また、電子移動する部位と



7.2 Influence of scan rate against the redox of Fe(II)/(III) species on gel composite polyaniline in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} + 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ Fe(II)/(III) species. (a) and (c) on $\text{SiO}_2 + \text{PA}$; (b) and (d) on PA electrode.

Δ , $\text{Fe}^{2+/3+}$; \blacktriangle , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$; \circ , $\text{Fe}\cdot\text{dam}^{0/1+}$.

直接結合していないので電子授受におよぼす影響は小さい。

それに対し、 $Fe^{2+/3+}$ は電子移動に SiO_2 共析の影響をもっとも大きく受けている。この化学種は配位子をもたないが、水溶液中では六分子の H_2O が配位子（正八面体構造）として水和している。しかもその H_2O 分子は頻りに配位子交換を起こす。そのため、溶媒和圏は他の $Fe(II)/(III)$ 系レドックス化学種に比べ非常に大きい。しかも電子移動中心が陽電荷を帯びている。これらの相乗効果により陽分極した電極とは電子移動を起こしにくくなっている。

これらのことが配位子を持たない $Fe^{2+/3+}$ との電子移動に SiO_2 共析の影響を大きく受けた原因の一つになっている。

$Fe(CN)_6^{3-/4-}$ は陰電荷を帯び、かつ配位子が固定されているので水和圏は $Fe^{2+/3+}$ より小さいはずである。したがってこの化学種の電子移動過程は $Fe^{2+/3+}$ と $Fe \cdot dam^{0/1+}$ との中間的な応答を示した。

つぎに②について考察するための指標として、 $Fe(II)/(III)$ レドックス化学種および被覆電極の親疎水性がある。そこで、さまざまな溶媒に対する PA 電極と SiO_2+PA 電極の接触角を測定した (Table 7.1)。

Table 7.1 Contact angles with solvents of polyaniline film-coated electrodes.

Polyaniline electrode	Contact angle / degree		
	H_2O	bicyclohexane	$(n-C_6H_{13})_2O$
PA	8.6	4.5	1.0
SiO_2+PA	7.7	14.1	8.5

この結果から、PA 電極と SiO_2+PA 電極では親疎水性に対して大きな差はないことがわかる。したがって、被覆電極の親疎水性が $Fe(II)/(III)$ 化学種の酸化還元反応に影響をおよぼしていない。

最後に③について検討する。PA 電極と $SiO_2 + PA$ 電極では表面構造が大きく異なっていることを第 7 章で明らかにした。つまり、 SiO_2 を共析させることによって被膜表面

の微細構造が PA 電極よりも大きくなっていることがわかった。その結果、電子移動する部位の一つである実質的な電極表面が小さくなっている。そのため \bar{i}_p が減少している。

また、ゲルは非導電性であるため基板電極からバルク沖にあるレドックス化学種と電子移動する部位までの電子移動速度を低下しているはずである。そのため ΔE_p が大きくなっている。

以上結果からの①と③がそれぞれ別々にかかわっているか、あるいは組み合わせさってかかわっているため SiO_2 共析することによって配位子をもっていない $\text{Fe}^{2+/3+}$ の酸化還元反応が電子移動律速になったと考える。

7.3.3 ゲル共析電解重合膜被覆電極の膜厚依存性

未被覆の基板電極ではそれぞれの Fe(II)/(III) 系レドックス化学種の酸化還元応答がきれいに見られたので、 SiO_2 +PA被膜を薄くしていけば未被覆の電極による酸化還元応答に近づくはずである。そこで SiO_2 + PA 電極の膜厚依存性について検討した。その結果を Fig. 7.3 に示した。

これらの図から、ゲルを共析していない PA 電極では膜厚増加にともなって ΔE_p はほとんど変化しないが、 \bar{i}_p は穏やかに変化していることがわかる。しかしながら、 SiO_2 + PA 電極の場合は異なる結果を示した。もっとも薄い SiO_2 + PA 電極ではいずれのレドックス化学種も \bar{i}_p が小さい。これは電解重合膜に先だって電極基板上にゲル化が起こったからではないかと考えている。

なぜならば、第6章のはじめの方に述べたとおり、ゲル共析電解重合膜被覆電極は定電位電解法では作製不可能である。定電位電解法では、おそらく酸化状態にある金属表面電極上の酸化被膜にゲル化が優先的にできるためである。したがって、電位掃引法でも金属基板電極の表面にはゲル化が起こっているはずである。そのゲルは非導電性であるために電極基板から電解重合膜の電子移動をいくらか阻害することにも働いている。そのため、微量のゲルを共析させるだけでも Fe(II)/(III) 系レドックス化学種の酸化還元反応に大きな影響をおよぼしたのである。

膜厚が増加していくにしたがって、次第に増加しているが、最終的な \bar{i}_p 依存性はそ

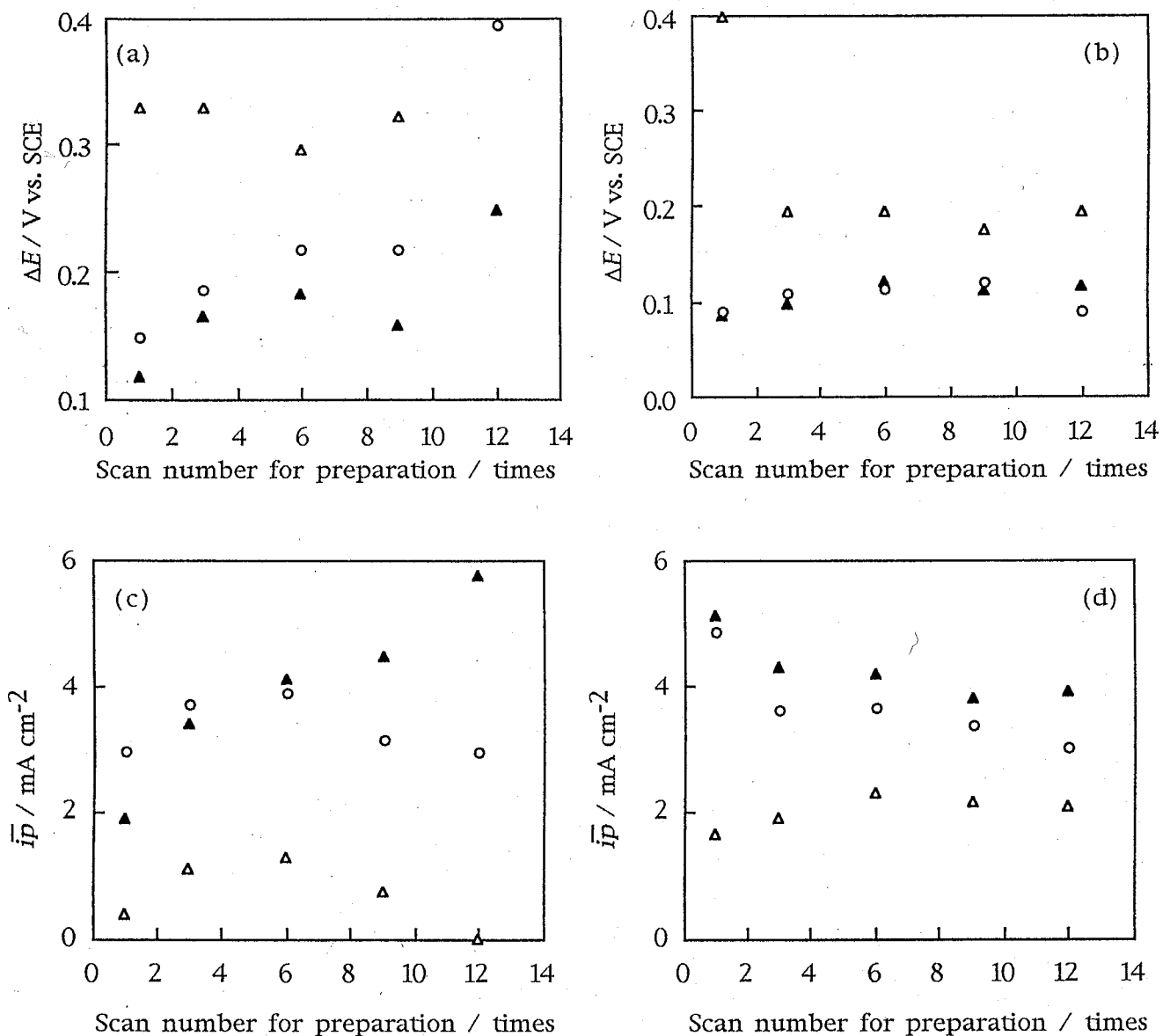


Fig. 7.3 Influence of repeating number of potential sweep during preparation of SiO_2 composite polyaniline against the redox of Fe(II)/(III) species. (a) and (c) on SiO_2+PA ; (b) and (d) on PA electrode in $0.5\ mol\ dm^{-3} + 0.01\ mol\ dm^{-3}$ Fe(II)/(III) species at scan rate $0.1\ Vs^{-1}$. Δ , $Fe^{2+/3+}$; \blacktriangle , $Fe(CN)_6^{3-/4-}$; \circ , $Fe\cdot dam^{0/1+}$.

れぞれ異なっている。

配位子をもたない $\text{Fe}^{2+/3+}$ および $\text{Fe}\cdot\text{dam}^{0/1+}$ の \bar{i}_p は膜厚の増加にともない、最終的には減少している。その原因はゲル共析によって電解重合膜中および電解重合膜とレドックス化学種との電子位相速度を低下させているものと考えている。 ΔE_p にもその傾向が現れている。 $\text{Fe}^{2+/3+}$ の場合にはレドックスピーク電位が消失し（電子移動律速になっている）、 $\text{Fe}\cdot\text{dam}^{0/1+}$ の場合には ΔE_p が急激に増大している。

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ の場合には異なる。 $\text{SiO}_2 + \text{PA}$ 膜が増加するにしたがい、 \bar{i}_p は増加し、作製時の掃引回数が同じ PA 電極よりも増大している。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ の場合には他の二つのレドックス化学種に比べ、中間的な配位子を有しているだけでなく、陰電荷を帯びている。そのため陽分極した電極と電子移動を起こしやすいく。この二点のため SiO_2 共析にともなって電解重合膜の電気伝導性が低下するにもかかわらず、このような依存性を示したと考えている。

7.3.4 ゲル共析電解重合に含まれるゲル濃度依存性

$\text{Fe}(\text{II})/(\text{III})$ 系レドックス化学種の酸化還元反応におよぼす SiO_2 共析の影響はその量によって変化するはずである。そこで SiO_2 共析アニリン電解重合膜に含まれるゲル濃度依存性について検討した。本節では SiO_2 共析アニリン電解重合膜に含まれるゲル濃度は作製時の電解液に添加するゾル濃度に比例すると仮定した。それをもとにさまざまな濃度のゲルを共析させた電解重合膜を作製し、その重合膜による $\text{Fe}(\text{II})/(\text{III})$ 系レドックス化学種の酸化還元応答を検討した。その結果を Fig. 7.4 に示す。

この図より、ゲル共析量は微量でも $\text{Fe}(\text{II})/(\text{III})$ 系レドックス化学種の酸化還元反応に大きな影響を与えることがわかる。この原因はおそらく基板電極と電解重合膜との界面にあるものと考えている。

前節でも述べたとおり、電位掃引法でも金属基板電極の表面にはゲル化が起こっているはずである。そのゲルは非導電性であるために電極基板から電解重合膜の電子移動をいくらか阻害することにも働いている。そのため、微量のゲルを共析させるだけでも $\text{Fe}(\text{II})/(\text{III})$ 系レドックス化学種の酸化還元反応に大きな影響をおよぼしたのである。

$\text{Fe}(\text{II})/(\text{III})$ 系レドックス化学種の酸化還元反応におけるゲル濃度依存性ではレドッ

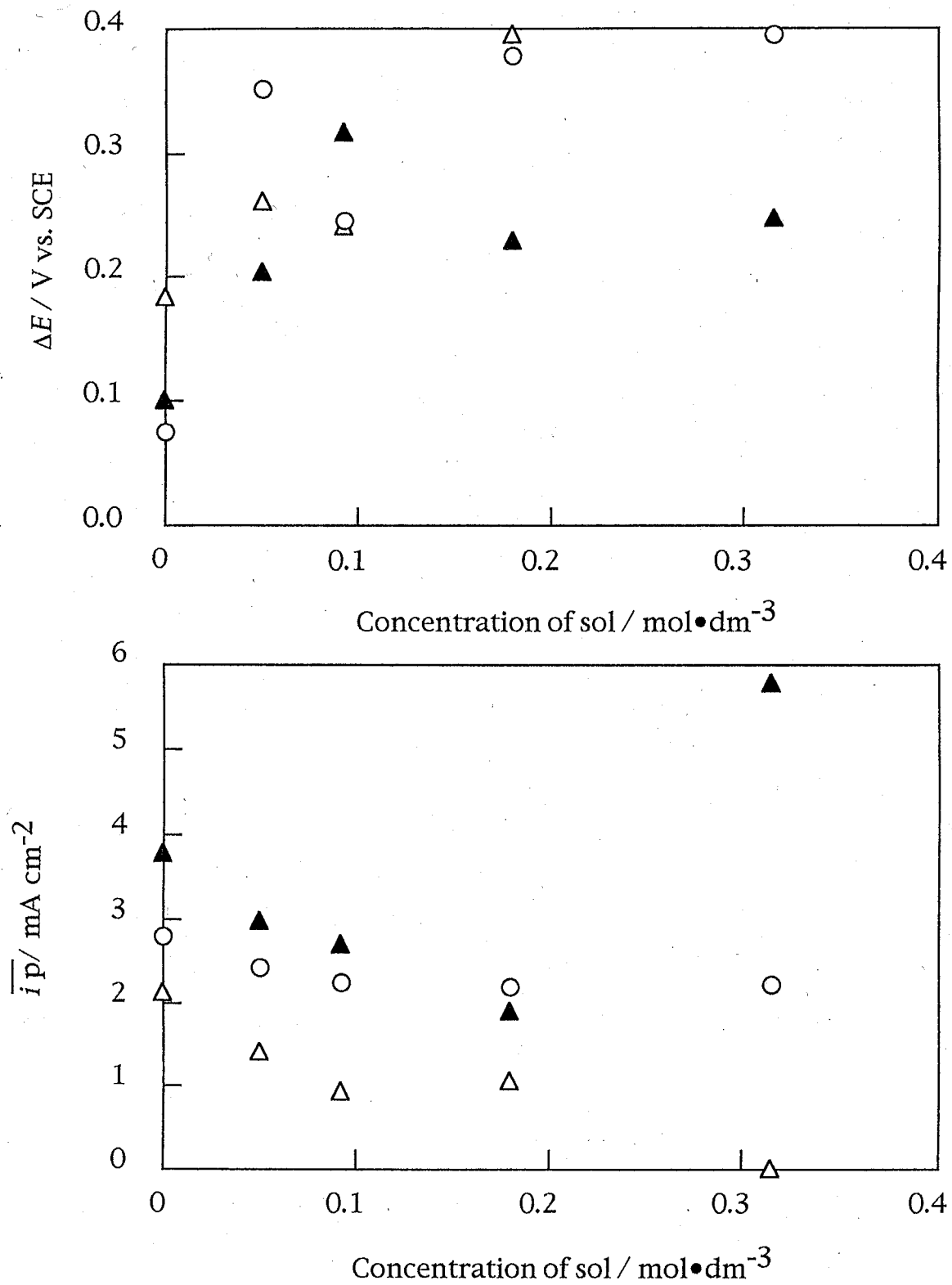


Fig. 7.4 Influence of the sol concentration during the preparation against the redox of Fe(II)/(III) species on SiO₂+PA electrode in 0.5 mol dm⁻³ + 0.01 mol dm⁻³ Fe(II)/(III) species at 0.1 Vs⁻¹.
 Δ , Fe²⁺/Fe³⁺; \blacktriangle , Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻; \circ , Fe•dam⁰/Fe•dam¹⁺.

クス化学種の種類によっても影響を受ける度合いが異なっていることがわかる。

配位子をもたない $\text{Fe}^{2+/3+}$ はもっとも大きな影響を受け、有機配位子をもつ $\text{Fe}\cdot\text{dam}^{0/1+}$ は依存性がもっとも小さい。これら二種のレドックス化学種の酸化還元反応におよぼすゲル濃度依存性は7.3.2節で述べたとおり、レドックス化学種の分子構造と被覆電極との電子移動経路の違いに基づいているものと考えている。

しかしながら、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ の場合にはゲル濃度変化について極小値がある。このレドックス化学種は他の二つのレドックス化学種に比べ、中間的な配位子を有しているだけでなく、陰電荷を帯びている。そのため陽分極した電極と電子移動を起こしやすい。この二点のため SiO_2 共析にともなって電解重合膜の電気伝導性が低下するにもかかわらず、このような依存性を示したと考えている。

7.4 結論

ゲル共析アニリン重合膜被覆電極を使用することにより Fe(II)/(III) 系レドックス化学種の基質選択性の高い電極が作製可能であることがわかった。

電解重合膜中のゲル濃度を制御するかあるいはことによりその膜厚を制御することによってその選択性は変化することがわかった。

基質としては配位子をもたない $\text{Fe}^{2+/3+}$ の酸化還元応答を阻害するのに対し、有機配位子をもつ $\text{Fe} \cdot \text{dam}^{0/1+}$ の酸化還元を選択的に応答することがわかった。中性配位子をもつ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ の場合には膜厚、ゲル濃度により選択性が変化することがわかった。

References

- (1) Naotake Sato, and Tsutomu Nonaka, in preparation.

第8章 総括

本研究, 第2章「ポリアニリン系電解酸化重合膜の電気化学活性の評価と制御」の結果から, オルト位置換基の電子的影響により電解酸化重合膜の電気化学活性と安定性が支配されることが明らかとなった。すなわち, 電子供与基を導入することにより電気化学活性が高くなるるとともに安定性も高くなるが, 電子求引基を導入すると逆の傾向が現れる。

第3章「ポリピロール系電解酸化重合膜の電気化学活性の評価と制御」の結果から, 電解酸化重合膜の作製条件および評価条件の諸因子(支持電解質, 電解酸化重合時の通電量および掃引電位範囲)の操作によってピロール系電解酸化重合膜の電気化学活性と安定性を制御できることが明らかとなった。すなわち, 作製時の通電量を一定にした場合, 重合時の掃引電位範囲をネガティブ側に広げるとレドックスピーク電流は減少するが, 酸化還元の繰り返しに対する安定性は向上した。1-位にアセチル基やエステルなどの電子吸引基を導入した場合を除いて重合膜作製時の通電量を増加させるとレドックスピーク電流は増加するが, 酸化還元の繰り返しに対する安定性は低下した。

1-位にアセチル基やエステルなどの電子吸引基を導入した場合を除いて支持電解質カチオンは Na^+ を使用したほうがレドックスピーク電流は大きくなり, 酸化還元に対する安定性も向上した。

1-位に置換基をもたないピロール重合膜の掃引初期の電気化学的性質は置換基の性質によって左右されるが, 酸化還元の繰り返しに対する安定性や支持電解質カチオンの影響は同じ傾向を示した。1-位にアルキル基を導入するとレドックスピーク電位がポジティブシフトし, 酸化還元の繰り返しにたいする安定性は飛躍的に向上した。1-位にアセチル基やエステルなど電子吸引基を導入すると1-位が未置換のピロール重合膜と1-アルキル置換ピロール重合膜の中間的性質を示した。

以上の結果から電解酸化重合膜の作製および使用に対する一般的指針を Fig. 8.1 のように示す。

General Guideline for Molecular Design of Monomer for Electroconducting Polymer

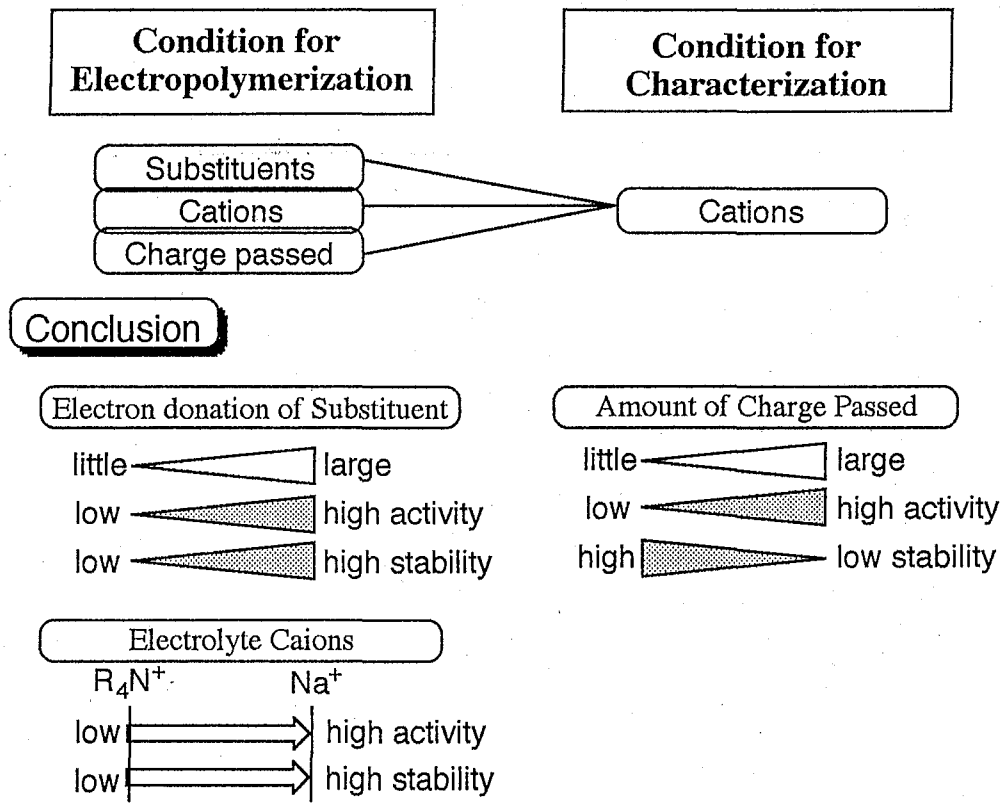


Fig. 8.1 Preparation and use condition for anodically-polymerized film.

第4章「ポリ(2,3,5,6-テトラフルオロアニリン) 電解酸化重合膜被覆電極におけるレドックス化学種の酸化還元応答」の結果から、電気化学的にも安定であることが知られているこの重合膜は疎水性レドックス化学種の電極反応を促進し、親水性レドックス化学種の電極反応を阻害することが明らかとなった。基質として無機系の Fe(II)/(III) 系レドックス化学種、有機系のヒドロキノン/キノン系レドックス化学種を問わず、いずれの場合にもこの傾向は現れた。その原因は電解酸化重合膜の疎水性にあることを検証した。

これらのレドックス化学種は生体内の酵素反応のメディエーターとしても有効である。このことを考え合わせると、この電解酸化重合膜被覆電極を使い、レドックス化学種の種類を考慮することにより基質選択的な酵素反応が有効になることが期待できる。

第5章「自己組織化法を利用した単分子層電解酸化重合膜の創製とその電気化学特性の評価」では、芳香環に直接チオール置換したモノマーを自己組織化させ、電解酸化重合をすることにより単分子層電解酸化重合膜が作製可能であることを明らかにした。その電解酸化重合膜で被覆されたAu 電極をさまざまな表面分析法(CV, 反射式 IR 測定, SIMS およびSEM)を用いた検証と、さまざまな膜厚のポリアニリン電解酸化重合膜被覆電極による $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 化学種との反応性の検証から単分子層であることを証明した。

この電解酸化重合膜によって電極表面を単分子層という超薄膜で疎水場に変化させたことを利用しただけでなく、超分子化学種として利用することも期待できる。たとえば、この超薄膜上に有機化合物をエピタキシャル成長させることなどである。

第6章「ゲル共析電解酸化重合膜被覆電極の創製」の結果から、ゾル溶液中で電解酸化重合をおこなうことによりゲル共析電解酸化重合膜が作製可能であることを明らかにした。モノマーおよびゾルそれぞれの適用範囲は広く、アニリン、ピロール、チオフエン、 $(\text{EtO})_4\text{Si}$ 、 $(n\text{-BuO})_4\text{Ti}$ などが使用可能であり、電解酸化重合膜中にゲルが取り込まれていることを検証した。

ゲル共析電解酸化重合膜は安定性の高い電解重合膜を作製する一手段として位置づけるだけでなく、ゲルのもつさまざまな機能を電解重合膜に付加したとみなすことができる。このことから電解重合膜の応用範囲が非常に広がることが期待できる。

第7章「ゲル共析電解酸化重合膜被覆電極によるレドックス化学種の酸化還元応答」では、第6章で論じた SiO_2 共析ポリアニリン電解酸化重合膜の電気化学特性について検

討した。この電極による Fe(II)/(III) 系レドックス化学種の酸化還元反応について検討した結果、ゲル共析濃度、被覆膜厚、レドックス化学種の配位子の種類によって特徴ある酸化還元応答を示すことを明らかにした。

謝 辞

本研究をするにあたり，東京工業大学総合理工学研究科電子化学専攻，野中 勉 教授の終始暖かく，細部にわたった適切なお指導，ご教示をしていただいた結果，本研究をまとめることができました。ここに心より感謝申し上げます。

また，研究を進めるにあたり，数多くのご助言を下さいました淵上寿雄助教授，野中研究室の佐藤則雄助手，吉山明子技官，そして淵上研究室の昆野昭則助手，徳田研究室の徳田耕一教授，大坂研究室の大坂武雄助教授，岡島武義助手ならびに研究室の皆様がこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

徳田研究室の北村房男助手には大変貴重な時間を割いて第5章における反射式FT-IR測定をしていただいただけでなく，就職活動や私生活を含めてさまざまなご助言をいただきましたことにつきまして，深謝いたします。

第5章および第6章におきまして修飾電極のさまざまな表面分析をしていただいたペルメレック電極（株）の錦善則博士に深く感謝いたします。

印刷発表論文リスト

【英文論文】

- (1) Electrochemical Activity and Stability of Polyaniline Films Prepared by Electrooxidative Polymerization, Naotake Sato and Tsutomu Nonaka, *Chem. Exp.*, **7**(6), 433(1992).
- (2) Electrochemical Activity and Stability of Anodically-Prepared Polypyrrole Films During Repeated Oxidation / Reduction Cycles, Naotake Sato and Tsutomu Nonaka, *J. Chin. Inst. of Eng.*, **24**(6), 407(1993).
- (3) Electrocatalytic Activity of Poly(tetrafluoroaniline) Film-Coated Electrodes for Fe^{3+/2+} Redox Response, Naotake Sato and Tsutomu Nonaka, *J. Electrochem. Soc. Jpn (Denki Kagaku)*, **63**(5), 437(1995).
- (4) Electropolymerization of *o*-Mercaptoaniline Monolayer Self-assembled on an Au Electrode, Naotake Sato and Tsutomu Nonaka, *Chem. Lett.*, **1995**, 805(1995).
- (5) Electrocatalytic Activity of Poly(tetrafluoroaniline) Film-Coated Electrodes for Hydroquinone / Quinone Redox Response, Naotake Sato and Tsutomu Nonaka, in preparation.
- (6) Subtracted Normalized Interfacial FT-IR (SNIFTIRS) of *o*-Mercaptoaniline Monolayer Self-assembled on an Au Electrode, Naotake Sato and Tsutomu Nonaka, in preparation.
- (7) Preparation and Electrocatalytic Activity of Gel-Composite Electropolymerized Film-Coated Electrodes, Naotake Sato and Tsutomu Nonaka, in preparation.

【和文著書】

- (1) 野中勉, 佐藤尚武, 新世代技術 湿式プロセス・ハンドブック I (分担執筆), 第13章 電解重合, 日刊工業新聞 (印刷中).