高分子膜中における電荷の移動

森島洋太郎

Yotaro Morishima, 大阪大学理学部

1. はじめに

レドックス化学種を組み込んだ高分子膜は、基礎・応用の両面において、近年多くの関心を集めている。応用としては、燃料電池などの電極触媒、エレクトロクロミック表示材料、電気化学センサー、レドックス反応の mediator 膜などに期待が寄せられており¹⁾、実用化を目指した研究も活発である。高分子の膜材としての利点は、いうまでもなく大面積の厚膜が容易に作れることにあるが、その利点を生かすためには、膜内のレドックス過程の効率がきわめて高い必要がある。そのため膜内電荷移動過程*をいかにして迅速ならしめるかということが当面の大きな課題となっている。高分子膜中のレドックス過程は、膜マトリックスの組織構造や、高分子鎖のダイナミクスに深いかかわりをもっているため、均一溶液系の現象に比べると著しく複雑である。しかし、着実な基礎研究の成果は上述の応用だけに止まらず、生体系エネルギー変換膜の実験室的モデルの構築、さらには、それを手本にした精緻なレドックス機能膜の設計へとつながっていくことも期待される²⁾。本稿ではレドックス化学種を組み込んだ高分子膜中における電荷の移動に関する研究の現状と展望を述べる。

2. 膜内電荷移動の速度パラメータ

2-1. 巨視的パラメータ

レドックス高分子膜中の電荷の移動は、膜内に固定されているレドックス化学種の還元体 (Red) から酸化体 (Ox) への電子ホッピングによる自己電子交換および対イオンの、共役した物理的拡散によって生じるという機構が Kaufman らによって初めて提案された

* レドックス化学種の物理的拡散や自己電子交換、対イオンの移動、などの諸過程から成る。

^{3),4)}。この過程は拡散現象として定量的に取り扱えることが理論モデルによって示され^{5),6)}、数多くの実験的検証によって、そのような取り扱いの正しいことが裏付けられた。膜中における電荷の動きやすさを表わす巨視的パラメータとして見掛けの拡散定数 (D_{ap}) が用いられる。 D_{ap} は一般にポテンシャルステップ法によって容易に求められる⁷⁾。これは高分子被膜電極を作用極とし、通常の三電極系において、作用極電位をステップ的に変化させた際の過渡的な反応電流または電荷量を経時的に観測する方法であり、電流測定の場合をクロノアンペロメトリー、電荷量測定の場合をクロノクーロメトリーとよぶ。(1) 式は後者についての理論式 (Cottrell 式) である。ここで、 $Q(t)$ は時間 t における電荷量、 n は event 当たりの移動電子数、 F

$$Q(t) = 2\pi^{-1/2} n F A D_{ap}^{1/2} C_0 t^{1/2} \quad (1)$$

はファラデー定数、 A は電極面積、 C_0 は膜中のレドックス化学種の初期濃度である。 $Q(t)$ vs. $\sqrt{t}$ プロットの直線部分の勾配から D_{ap} が求められる。

2-2. 微視的パラメータ

膜内の自己電子交換速度定数 (k_{ex}) を直接評価する方法は現在のところまだ確立していないが、 D_{ap} との関係を紹介して間接的に評価することは可能である。Dahms は溶液中におけるレドックス化学種の拡散に関して、濃度が高い場合には自己電子交換の寄与を考慮すべきことを指摘した⁸⁾。Ruff と Friedrich は、こ

森島洋太郎 大阪大学理学部高分子学科 (560 豊中市待兼山町1-1) 講師・理博
昭和37年阪大理学部化学科卒、39年阪大大学院理学研究科修了。47年阪大助手、51~53年ミシガン大学訪問研究員、58年より阪大講師。専門は高分子合成。現在は高分子系のレドックス化学の研究、高分子電解質の機能化の研究に従事。
<趣味> スキー、読書、音楽

カット=自己電子交換によるレドックス電導の概念図

の考え方に基づいて、 D_{ap} と k_{ex} の関係を示す (2) 式を提案した⁹⁾。ここで、 C はレドックス対の濃度、 δ は

$$D_{ap} = D_0 + \frac{\pi}{4} k_{ex} \delta^2 C \quad (2)$$

電子移動が起こる際の反応中心間距離、 D_0 はレドックス化学種の物理的拡散定数である。(2) 式によると、 C の増加に従って D_{ap} は直線的に増加し、その勾配から k_{ex} を評価することができる。レドックスサイトが固定されている高分子膜の場合には、第1項を無視できるが、マトリックス中において、二つのレドックス中心が電子移動距離まで接近する過程が必要であり、この過程は高分子のセグメント拡散に依存しているため、 k_{ex} は固有の自己電子交換反応の活性化過程を直接反映しているとは限らず、セグメント拡散による律速過程を反映している場合が多い。

3. レドックス化学種を固定した高分子膜

高分子膜中の電荷移動の研究は、高分子被膜電極を用いて、電気化学的な手法により行なわれてきた。レドックス高分子被膜の作製方法には、(1) 電極上にポリイオン膜をキャストし、反対電荷をもったレドックス化学種を静電的に固定する方法、(2) 電気化学重合により、レドックス高分子膜を直接電極上に析出させる方法、(3) 電解質型レドックス高分子をポリイオンコンプレックス膜として被膜する方法、(4) レドックス基を側鎖に置換したビニルポリマーを電極上にキャストする方法、などがある。以下に、それぞれの方法で作製した膜についての研究例をいくつか紹介する。

3-1. ポリイオン膜

グラファイト電極上のナフィオン被膜に $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ を静電結合した系について、膜中の $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ 濃度と D_{ap} の関係が調べられた¹⁰⁾。 $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ レドックス対の D_{ap} は濃度に対して直線的に増加し、(2) 式に従う関係を示した。 $\delta = 14 \text{ \AA}$ ($\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ の直径) を仮定し、

(2) 式より $k_{ex} = 2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得ているが、この値は均一溶液中における値 ($k_{ex} \geq 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) より5桁も小さな値であった。このことは膜内での自己電子交換は拡散律速であることを意味している。事実、Smoluchowski 式¹¹⁾から評価した拡散による衝突速度定数は、 $k_d = 4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり、 k_{ex} に近い値であった。

小山らは、多価アニオン性レドックス化学種を静電結合したプロトン化ポリ4-ビニルピリジン (PVP) 膜について、ノーマルパルスボルタメトリー (NPV) を用いて速度論的研究を行なっている^{12)~14)}。NPVの限界電流値とサンプリング時間の関係から D_{ap} の定量的評価が容易にできる。PVP- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 系において膜中濃度と D_{ap} の関係は(2)式には従わず、濃度が低いほど D_{ap} は大きな値を示した¹²⁾。 $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ 系¹³⁾、 $\text{Mo}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 系¹⁴⁾についても同様な結果が報告されている。濃度増加とともに高分子膜中の多価イオンによる静電橋かけが増加し、レドックス化学種や対イオンの物理的拡散ならびに高分子鎖のセグメント拡散が抑えられることが D_{ap} 低下の原因だと考えられている。 $\text{W}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 系¹³⁾は濃度によらず、一定の D_{ap} を示したが、これは(2)式の自己電子交換の効果と静電橋かけの効果が相殺した結果だと推定されている。

最近、両親媒性ポリイオン膜の組織構造を利用することにより、非常に大きな D_{ap} 値が実現された^{15),16)}。しかし、この現象は自己電子交換に基づいているのではなく、いわゆる「ドナン領域」を形成しているポリイオンの固定電荷サイトに、対イオンとして束縛されているレドックス化学種のサイト間イオンホッピングに基づく物理的過程によっていることが明らかにされた。すなわち Anson らは、プロトン化したポリ-L-リジン膜 (後に、ポリメチン鎖を主鎖に含むブロック構造である旨訂正された¹⁷⁾) に $\text{Fe}^{II}(\text{EDTA})^{2-}$ を静電結合した系では、 $D_{ap} = 6 \sim 9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ときわめて

1

2

3

4

大きく、これは溶液中の値 ($4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) を越える値であった¹⁵⁾。自己電子交換の寄与がない不可逆レドックス対である $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ についても同様に大きな D_{ap} 値が得られたことから¹⁶⁾、電荷移動過程は物理的過程であることが明らかにされた。ポリスチレン系の両親媒性ポリカチオンとナイロンから成る複合膜に $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ を固定した系では、 $D_{\text{ap}} = 4.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ というほぼ溶液中の値に匹敵する値が得られ、膜のモルホロジーと D_{ap} の関係が論じられた¹⁸⁾。これらの系は、水溶液によって高度に膨潤 (100 倍程度) した一種の高分子電解質ゲル膜である点が特徴である。

3-2. 電極重合膜

1 の Os 錯体と Ru 錯体の混合溶液について、Pt 電極を用いて電解還元重合すると、溶液中の組成と同じ共重合組成を有し、Os サイトと Ru サイトが完全にランダム分散した共重合体膜が電極上に形成する。Murray らは、このような膜に関して Os(III/II) レドックス対の D_{ap} と χ_{Os} (共重合体の Os のサイトのモル分率) の関係を調べた¹⁹⁾。レドックス化学種が主鎖に共有結合している膜においては、 D_{ap} の内容はすべて自己電子交換である点が前項のポリイオン膜系とは異なる。 $0.45 < \chi_{\text{Os}} < 1.0$ の範囲では、 D_{ap} は $10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲の値であり、 χ_{Os} の増加、すなわち、膜中の Os サイトの濃度増加に伴って、 D_{ap} はほぼ直線的に増加している。この関係は、膜中における隣接 Os/Os サ

イト対の統計的な個数に良く対応しており、活性化エネルギーが低い ($3.6 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) ことから、Os/Os サイトにおける活性化律速自己電子交換過程を反映していると考えられた。一方、 $\chi_{\text{Os}} < 0.45$ では、セグメント拡散に助けられた自己電子交換過程が支配的に起こることが示された。2 を Pt 電極上に電極重合して得た膜の表面に、多孔性の Au 電極を蒸着して、Pt/Os(III/II) 高分子膜/Au 型電極を作製し、膜両側のファラデー電流を同時に測定することにより、自己電子交換に基づくレドックス電導が観測されている (カット図参照)²⁰⁾。このとき限界電流値 (i_l) は、(3) 式のように D_{ap} に比例する。ここで C は Os(III/II) の膜内濃度、

$$i_l = nFACD_{\text{ap}}/d \quad (3)$$

d は膜厚である。 i_l から Os(III/II) 対について、 $D_{\text{ap}} = 5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ が求められ、 $\delta = 7 \text{ \AA}$ を仮定して $k_{\text{ex}} = 1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得ている。この値は、均一溶液中での Os(III/II) 対の自己電子交換速度定数 ($2.2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) に近い値であった。

3-3. ポリイオンコンプレックス膜

ビオロゲン単位を含む 3 の膜について、 $D_{\text{ap}} = 1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ が求められている²¹⁾。膜中のビオロゲン単位の濃度は 0.11 M に相当し、 $\delta = 10 \text{ \AA}$ と仮定して、 $k_{\text{ex}} = 1.1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得ている。この値は、Smoluchowski 式より求めた $k_d = 1.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に近い値であり、また、均一溶液中のメチルビオロゲンの自己

電子交換速度定数 ($8 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) に比べると小さな値だったことから、膜中のビオロゲンサイトが、セグメント拡散で接近する過程が律速段階であると考えられている。

3-4. レドックスビニルポリマーのキャスト膜

自己電子交換による膜内電荷移動が初めて指摘された系は、テトラチアフルバレンやピラゾリンのような有機レドックス種を側鎖に結合したポリスチレン誘導体のキャスト膜に関する研究においてであった^{3),4)}。しかし、以後、研究の主流は、レドックス金属錯体を静電結合したポリイオン膜や電極重合膜に移り、有機レドックスポリマーのキャスト膜を用いた電荷移動に関する研究報告はほとんど見られない。進歩の速い研究領域だけに、高分子合成という「厄介な仕事」が含まれる系が敬遠された感が無きにしもあらずである。

最近、ビオロゲン単位を側鎖に含むポリスチレン誘導体(4)において、ビオロゲン単位の含量が12 mol% の4では $D_{ap} = 4.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であったが、18 mol% の4ではビオロゲン単位間の距離が近くなるために、 $D_{ap} = 2.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ に増加することが示された²²⁾。膜中のレドックス化学種の濃度増加に伴って、 D_{ap} が増加することを示す(2)式の傾向に従った例は、これまでには先に述べた2例^{10),19)}しか知られていなかった。レドックス化学種が共有結合により主鎖に固定されているために、物理的拡散のない系では、レドックスサイト間距離が近い方が自己電子交換にとって有利なことは当然である。将来、共重合型のレドックス高分子膜についての研究例が増えるにつれ、(2)式の傾向は、一般的傾向として認められるようになるであろう。

5. おわりに

高分子膜中における電荷の移動について概観してきた。この数年間に数多くの研究が報告されており、ここに紹介した例はそのうちのごく一部にすぎない。最近、この分野の研究が、(1) ポリイオンのゲル相においてドナン平衡にあるレドックス荷電種に関する研究、(2) 膜マトリックスに共有結合により固定されたレドックス中心に関する研究、の二つの方向にそれぞれ独自の展開を見せる兆しがある。(2) に関しての速度論的研究は、Kaufman らの研究^{3),4)}以来あまり進歩が見られない。分子設計と相まって新たな展開が期待され、特に高分子合成化学者の関与が待たれている領域である。

自己電子交換過程の定量的研究における一つの課題は、 k_{ex} を巨視的パラメータである D_{ap} を介することなく直接評価する方法を確立することである。ごく最

近、Bard らによって、ESR とボルタンメトリーの同時測定法が一つのアプローチとして示された²³⁾ことを最後に付け加えておきたい。

文 献

- 1) 小山 昇: 高分子, **32**, 96 (1983)
- 2) 森島洋太郎: 電気化学および工業物理化学, **52**, 64 (1984)
- 3) F.B. Kaufman, E.M. Engler: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 549 (1979)
- 4) F.B. Kaufman, A.H. Schroeder, E.M. Engler, S.R. Kramer, J.Q. Chambers: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 483 (1980)
- 5) E. Laviron: *J. Electroanal. Chem.*, **112**, 1 (1980)
- 6) C.P. Andrieux, J.-M. Saveant: *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 377 (1980)
- 7) 大坂武男, 小山 昇: 表面, **22**, 549 (1984)
- 8) H. Dahms: *J. Phys. Chem.*, **72**, 362 (1968)
- 9) I. Ruff, V.J. Friedrich: *J. Phys. Chem.*, **75**, 3297 (1971)
- 10) D.A. Buttry, F.C. Anson: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 685 (1983)
- 11) M.V. Smoluchowski: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **92**, 129 (1917)
- 12) N. Oyama, T. Ohsaka, M. Kaneko, K. Sato, H. Matsuda: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6003 (1983)
- 13) N. Oyama, T. Ohsaka, T. Ushirogouchi: *J. Phys. Chem.*, **88**, 5274 (1984)
- 14) K. Sato, S. Yamaguchi, H. Matsuda, T. Ohsaka, N. Oyama: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2004 (1983)
- 15) F.C. Anson, J.-M. Saveant, K. Shigehara: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1096 (1983)
- 16) F.C. Anson, T. Ohsaka, T.-M. Saveant: *J. Phys. Chem.*, **87**, 640 (1983)
- 17) F.C. Anson, T. Ohsaka, J.-M. Saveant: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4883 (1983)
- 18) D.D. Montgomery, F.C. Anson: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3431 (1985)
- 19) J.S. Facci, R.H. Schmehl, R.W. Murray: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4959 (1982)
- 20) P.G. Pickup, W. Kutner, C.R. Leidner, R.W. Murray: *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1991 (1984)
- 21) T. Ohsaka, H. Yamamoto, M. Kaneko, A. Yamada, M. Nakamura, S. Nakamura, N. Oyama: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1844 (1984)
- 22) H. Yamamoto, T. Ohsaka, N. Oyama, M. Kaneko: *Polymer Preprints*, **34**, 105 (1985)
- 23) J.G. Gaudiello, P.K. Ghosh, A.J. Bard: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3027 (1985)