溶液中のヒドロキノンに対するポリ(2,5-ジヒドロキシアニリン)膜の電極触媒作用

王 旃*, 山口 孝浩, 高橋 光信, 小村 照寿

Electrocatalysis of Poly(2,5-dihydroxyaniline) Films for Hydroquinone in Solution

Wei WANG*, Takahiro YAMAGUCHI, Kohshin TAKAHASHI and Teruhisa KOMURA

Received April 23, 1998; Accepted July 27, 1998

1 緒 言

導電性高分子の応用のひとつとして、溶液中のレドックス種に対する電極触媒作用が挙げられる。ポリアニリンが $\text{Fe}^{2+}/3+$ の酸化還元速度を高めることが観察されて以来¹⁾、種々の酸化還元反応に対する導電性高分子の電極触媒作用が検討されてきた²⁾。高い触媒活性をもつ高分子膜を得るために、膜中へ機能性種を固定する方法も取られている。本研究ではMoritaら³⁾と同様に、ポリアニリン骨格に水酸基を導入したポリ(2,5-ジヒドロキシアニリン) (PDHA) の酸化還元挙動と電極触媒作用を検討した結果、溶液中のヒドロキノンの酸化還元の可逆性を増加させることを見出したので報告する。

2 実 験

作用極として直径3mmの金電極を用いた。この金電極の断面を鏡面状に研磨して、超音波で洗浄した。対極には白金板、参照極には Ag/AgCl 電極（以下、電位はすべて Ag/AgCl 基準）を用いた。電解重合は、0.1 M 2,5-ジメトキシアニリンを含む0.2M硫酸溶液（水：エタノール=1：1）を使用した。窒素で30分脱気した上記の電解液中で、電位掃引電解重合法によって、金電極の表面にポリ(2,5-ジメトキシアニリン) (PDMA) 膜を電解重合した。それから、重合したPDMA膜を1.0M硫酸水溶液に入れ、CV法によって電気化学的に加水分解して、PDHA膜を合成した。

3 結果および考察

3.1 PDHA膜修飾金電極のCV図の特徴

ポリアニリン膜電極は⁴⁾、0.8 V以下の電位範囲にはアノードピークとカソードピークそれぞれ一つしか示さないのに対して、Fig.1に示したように、1.0M硫酸水溶液中でのPDHA膜修飾電極のCV (a) にはそれぞれ二つのアノードピークとカソードピークが見られる (An-peakとQ-peak)。ヒドロキノン含む硫酸水溶液中で測定したCV (b) では三対のピークが見られる。aと違う点は、bの場合、0.45 V付近にもう一つ大きい酸化還元ピーク (HQ-peak) が表れることである。このピークは電解液中のヒドロキノンがPDHA膜上で酸化還元されるときのピークと考えられる。一方、裸の金電極のCV (c) では、大きく分離した一対のピークが見られる。そのピーク電位間隔 (ΔE) は電位掃引速度10mV/sでも0.53Vであり、ヒドロキノンのレドックス反応が準可逆反応であることを示している。PDHA修飾電極と金電極での ΔE の比較から、金表面をPDHAで修

Fig.1 Cyclic voltammograms of (a) PDHA-coated Au in 1.0M H_2SO_4 , (b) PDHA-coated Au in 1.0M H_2SO_4 containing 1×10^{-2} M hydroquinone and (c) bare Au in 1.0M H_2SO_4 containing 1×10^{-2} M hydroquinone. Scan rate 10mV/s

*金沢大学工学部物質化学工学科 (〒920-8667 金沢市小立野2-40) Faculty of Technology, Kanazawa University (2-40 Kodastuno, Kanazawa, 920-8667)

Key Words: Dimethoxyaniline, Electrocatalysis, Hydroquinone, poly(2,5-dihydroxyaniline)

飾すると、10mV/sにおけるヒドロキノンのピーク電位間隔が0.53Vから0.04Vに減少して、レドックス反応が可逆反応に変わることが分かる。また、ピーク電流も裸金電極の2.5の値に増加している。これは電解液中のヒドロキノンに対してPDHA膜が大きな触媒作用を持つためと考えられる。

3.2 PDHA膜によるヒドロキノンの触媒作用

電解液中のヒドロキノンが修飾電極上で反応する場所は、A) PDHA膜の表面、B) PDHA膜の中の二つが予想されるが、ピーク電流の重合サイクル数(膜厚)に対する依存性(Fig.2)から、このレドックス反応は主にPDHA膜の中に入り込んだヒドロキノンによるものと考えられる。

電極反応の律速段階の解明のために、ピーク電流の電位掃引速度依存性を測定した。このときのピーク電流は1.0M硫酸支持電解液中で測定したPDHA膜の電流を引いて、補正した。電位掃引速度(v)とアノードピーク電流(I_{pa})の関係(式1)から、電極反応の律速段階を推し量ることができる。

$$I_{pa} = k v^x \quad (k: \text{定数}) \quad (1)$$

Fig.2 Dependence of Q-peak current on polymerization cycle number in 1.0M H_2SO_4 containing 1×10^{-2} M hydroquinone. ($\square$) anode peak, ($\diamond$) cathode peak. Scan rate 10 mV/s

Fig.3 Dependence of anodic peak current on scan rate in 1.0 M H_2SO_4 containing 10^{-2} M hydroquinone. Cycle number in polymerization is $\square$ 30, $\diamond$ 15, $\circ$ 8, $\triangle$ 4, ∇ 2

ピーク電流と掃引速度を両対数グラフに表せば直線となるため、 x を求めることができる。 x が0.5のとき、拡散律速として、 x が1のときは電荷移動反応律速として

取り扱うことができる。Fig.3両対数グラフに示した直線の傾き(x)は0.64~0.46の範囲である。すなわち、アノードピーク電流はほぼ電位掃引速度の平方根の比例するので、触媒作用によるヒドロキノンの電極反応は拡散律速と考えられる。

電解液中のプロトンが触媒作用へ与える影響を調べるために、ピーク電流とピーク電位のpH依存性を調べた(Fig.4)。Fig.4aを見ると、ピーク電流は溶液のpH増加とともに減ることが分かる。この原因として、Fig.4b

Fig.4 Dependence of (a) anodic peak current and (b) peak-to-peak separation on solution pH. Scan rate is 10 mV/s. ($\square$) HQ-peak in solution containing 1×10^{-2} M hydroquinone, ($\diamond$) Q-peak in hydroquinone-free solution.

に示したように電解液のpH増加と共にQピークの ΔE が広くなることから(曲線 $\diamond$)、PDHAのレドックス反応の速度の減少がまず挙げられる。同じ骨格をもつポリアニリンの ΔE もpH増加とともに大きくなることから類推すると、pHが高くなるとPDHA膜の導電性が悪くなること、およびプロトン化したポリマー状態が脱プロトン化した状態よりも大きな電荷移動の速度定数を持つためであろう。第二に、pH増加とともに、HQピークの ΔE も広くなることから(Fig.4bの曲線 $\square$)、電解液中のヒドロキノンのレドックス反応の速度が遅くなることが考えられる。pH増加に伴うヒドロキノンの電荷移動反応速度の減少は裸の電極の場合に見られるものと同様である。これらの結果を見ると、PDHA修飾電極の触媒作用にもっとも有利な条件は酸性条件であることが分かる。

文 献

- 1) R.Noufi, A. Nozik, J. White and L. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2261 (1982).
- 2) Z. Mandic and L. Duic, *J. Electroanal. Chem.*, **403**, 133 (1996).
- 3) M. Morita, H. Takase, M. Ishikawa and Y. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2207 (1995).
- 4) W. Focke, G. Wnek and Y. Wei, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5813 (1987).