多量化コバルトポルフィリン／高分子配位子系を 表面修飾した電極による酸素還元： 分子構造と酸素還元電極触媒活性の関係*

湯浅 真**，***，鳥居広康**，糸内友一**，五喜田将紀**，関根 功**，***

Oxygen Reduction by Electrodes Modified with Aggregated Cobalt-porphyrin/Polymer Ligand Systems : Relation between Molecular Structure and Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction*

Makoto YUASA**，***，Hiroyasu TORII**，Tomokazu KUMEUCHI**，
Masanori GOKITA** and Isao SEKINE**，***

Electrodes modified using aggregated cobalt-porphyrin/polymer ligand systems were prepared and electrocatalytic activity for oxygen (O₂) reduction was investigated physicochemically. The maximum value of water yield due to O₂ four-electron reduction was 56%. The apparent number of electrons involved in O₂ reduction was 2.7 to 3.1. Two reactions due to O₂ two- and four-electron reduction occurred on modified electrodes. Modification (adsorption) stability of the electrocatalyst system was over a few hours under hydrodynamic conditions.

Key Words Electrocatalyst, Oxygen Reduction, Modified Electrode, Aggregated Cobalt-porphyrin, Macromolecular Complex

1. 緒 言

電極触媒として鉄やコバルトの金属ポルフィリン類¹を表面修飾した電極を用いて酸素(O₂)を電気化学的に還元[(1)および(2)式，酸性条件]する研究が行われており，燃料電池カソード材料などへの可能性が検討されている^{1)~15)}。特に，燃料電池カソードでの主反応である水(H₂O)までのO₂の4電子還元[(2)式]を可能にする高活性な金属ポルフィリン類の二量(O₂の2電子還元)

[(1), (2)式共酸性条件下。MP 金属ポルフィリン類の単量体および(MP)₂ 金属ポルフィリン類の二量体，多量体等]

体^{4), 7), 13), 14), 16)}や多量体¹⁷⁾，金属ポルフィリン類の複合錯体^{12), 18), 19)}，金属ポルフィリン類誘導体²⁰⁾などの電極触媒系が合成されている。しかし，これら金属ポルフィリン類のみを表面修飾して使用した場合，作動条件下における電極上での金属ポルフィリン類(電極触媒系)の修飾(吸着)安定性は低く，単時間での表面修飾電極の劣化が生じる。そこで，金属ポルフィリン類担持系²¹⁾，金属ポルフィリン含有高分子系^{9), 12)}，金属ポルフィリン類／高分子配位子系^{16), 22)}，金属ポルフィリン類-ビニル化合物共重合体系²³⁾，金属ポルフィリン類電解重合膜系²⁴⁾などの電極触媒系の修飾(吸着)安定性に優れた高分子系表面修飾電極が検討されている。しかしながら，O₂還元能や修飾(吸着)安定性の面でより効果的である高活性な金属ポルフィリン類多量体を活用した高分子系での表面修飾電極の検討は，著者らの予備的な報告のみである²⁵⁾。本論文では，多量化コバルトポルフィリン(図1)とポリ(ビニルピリジン)系高分子配位子(図2)よりなる高分子錯体系(多量化コバルトポルフィリン／高分子配位子系)を各種合成し，その表面修飾電極でのO₂の多電子還元特性を各種の物理化学的測定より評価した。特に，修飾物の分子構造とその電極での酸素

* この論文は，湯浅 真，鳥居広康，糸内友一，関根 功，多量化コバルトポルフィリン／高分子配位子系を表面修飾した電極による酸素還元，表面技術，45，321 (1994)〔速報論文〕の研究論文である。

** 東京理科大学 理工学部 (〒278 千葉県野田市山崎2641) Fac. of Sci. & Technol., Sci. Univ. of Tokyo (2641 Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278)

*** 東京理科大学 界面科学研究所 (〒162 東京都新宿区神楽坂1-3)

Inst. of Colloid & Interface Sci., Sci. Univ. of Tokyo (1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162)

*1 ここでは，4つのピロール環の2,5位をメチン基(—C=)で結合した大環状化合物およびその誘導体をポルフィリン類と総称し，ポルフィリン，クロリン(クロロフィル類)，アザポルフィリン(フタロシアニン類)等を示している。なお，金属ポルフィリン類はポルフィリン類の金属錯体である。

Fig. 1 Aggregated cobalt-porphyrins in this study.

還元電極触媒活性の関係を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

多量化コバルトポルフィリンの前駆体には、5, 10, 15, 20-テトラキス(1-メチル-4-ピリジノ)ポルフィナトコバルト(II)(C1)と5, 10, 15, 20-テトラキス[4-(トリメチルアンモニオ)フェニル]ポルフィナトコバルト(II)(C1)をカチオン性コバルトポルフィリンとして、また、5, 10, 15, 20-テトラキス(4-カルボキシルフェニル)ポルフィナトコバルト(II)(A1)と5, 10, 15, 20-テトラキス(4-スルホナトフェニル)ポルフィナトコバルト(II)(A2)をアニオン性コバルトポルフィリンとして、各々、用いた。これらのコバルトポルフィリンの合成は既報¹⁷⁾に基づき行った。高分子配位子として、ポリ(2-ビニルピリジン)[P(2VPy)], ポリ(2-ビニルピリジン-co-スチレン)[P-(2VPy/St)], ポリ(4-ビニルピリジン)[P(4VPy)], ポリ(4-ビニルピリジン-co-スチレン)[P(4VPy/St)], ポリ(4-ビニルピリジン-co-ブチルメタクリレート)[P(4VPy/BMA)]を用いた[Aldrich および Scientific Polymer Products (SP²), 数平均分子量40,000~110,000, ビニルピリジン含量70~90%]。なお、無配位子の高分子(参照試料)として、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)[P(HEMA), Aldrich]を用いた。他の試薬および溶媒は市販品特級および分析測定用試薬を、純水はイオン交換水を使用した。

Fig. 2 Polymer ligands in this study.

2.2 多量化コバルトポルフィリン／高分子配位子の合成

多量化コバルトポルフィリン($\text{C}_n\text{---A}_m$, $n, m=1\text{--}2$)は前報¹⁷⁾に基づき合成した。カチオン性およびアニオン性のコバルトポルフィリンを各々等モル量(3×10^{-5} mol)含むメタノール(MeOH)溶液(10mL)を混合して沈殿を得、濃縮乾固、真空乾燥した後、多量化コバルトポルフィリン(2~6量体程度)を得た。参照試料としてこの2量体も既報^{17), 25), 26)}により合成した。生成確認は紫外・可視吸収スペクトル(UV-vis, 株式会社島津製作所 UV-2100)測定およびゲルパーミューションクロマトグラフィー[GPC, $2.0 \phi \text{cm} \times 50 \text{cm}$, 株式会社東ソー トヨパール HW-40, ジメチルスルホキシド(DMSO)]より行った¹⁷⁾。

多量化コバルトポルフィリンと高分子配位子の所定量([コバルトポルフィリン]/[高分子配位子のビニルピリジンユニット])(モル比)=1/1~1000)をDMSO/MeOH溶液中で混合して多量化コバルトポルフィリン／高分子配位子系を得た。生成確認はUV-vis測定より行った(詳細は3. 結果および考察に記述)。

2.3 表面修飾電極の作製

前処理[$0.05 \mu\text{m} \phi$ アルミナ乳剤(Buehler Gamma Micropolish Alumina No.3)研磨, 0.05M H_2SO_4 および純水中超音波洗浄(15W, 10min)]を施したパイロリティックグラファイト(PG, Union Carbide)

Table 1 Structural data of modified compounds.

Modified compounds (Porphyrin/Polymer)*1	UV-vis (nm)	FT-IR (cm ⁻¹)					XPS (eV)		
	λ _{max} (Soret band)	ν _{C=C, C=N}	ν _{C=C}	δ _{CH} (in)	δ _{CH} (out)*2		C1s	N1s	O1s
C1-A1/P(4VPy)	421, 438 [-, 438]*3	1599, 1639 {1601, 1637	1493 1504	998 1007	821 827]*4		285.1 {284.8	399.4 398.8	532.7 531.5}*5
C1-A1/ -	421 [421]*3	-	-	-	-		-	-	-
- /P(4VPy)	-	1596 {1597	1491 1495	993 995	821 824]*5		-	-	-

*1The molar ratio of [porphyrin monomer]/[vinylpyridine unit of polymer] is 1/10. *2(in) and (out) are δ_{CH} in and out of plane, respectively. *3The data in bracket are those of the dimer of aggregated cobalt-porphyrin. *4The data in brace are those of cobalt complex/polymer ligand such as (tetrasulfonated phthalocyaninato)cobalt(II)/P(4VPy) reported in ref.22) *5The data in barce are those of P(4VPy) reported in ref.22). *6The data in brace are those of cobalt complex having Co-N coordinated bond such as vitamin B₁₂ reported in ref.27).

電極上に多量化コバルトポルフィリン／高分子配位子系を含む DMSO/MeOH 溶液の一定量を滴下，乾燥，膜化（キャスト法）し，この表面修飾電極を得た [多量化コバルトポルフィリンの全表面濃度は，コバルトポルフィリン（単量体）の全表面濃度にして 3×10^{-9} mol/cm² 程度である]。

2. 4 表面修飾物の構造解析

修飾物である多量化コバルトポルフィリン／高分子配位子系の分子構造を各種環境条件で UV-vis，フーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR，JEOL JIR-100) および X 線光電子分光 (XPS，㈱島津製作所/KRATOS AXIS-HS) の測定より解析した。

2. 5 電気化学的測定

2. 5. 1 サイクリックボルタンメトリー (CV)

作用極として表面修飾電極のディスク電極 (0.503cm²) を，対極として白金板または白金線を，および，参照極として飽和カロメル電極 (SCE) を用い，サイクリックボルタンメトリー (CV) を行った [ポテンショスタット／ガルバノスタット 北斗電工㈱ HR-101B，関数発生器 北斗電工㈱製 HB-104 および X-Y レコーダー 理研電子㈱製 D-72B。測定条件：電位掃引範囲 +0.6 ~ -0.4V vs. SCE，電位掃引速度 0.10V/s，試験溶液 0.05M H₂SO₄，温度 25℃ (室温) および溶存 O₂ 濃度 0 ~ 41mg/L]。

2. 5. 2 回転リング-ディスク電極 (RRDE) 測定

作用極として表面修飾電極のディスク電極と白金のリング電極 (ディスク直径 0.80cm，リング内径 0.90cm および外径 1.22cm) を，対極として白金線を，および参照極として SCE を用い，回転リング-ディスク電極 (RRDE) 測定を行った [回転電極装置 北斗電工㈱ HR-103A，他の装置は CV と同様。測定条件：電位掃引範囲 +0.4 ~ -0.3V vs. SCE，電位掃引速度 0.01V/s，白金リング電位 +1.0V vs. SCE，電極回転数 (ω) 100

rpm，RRDE の捕捉率 ($N = |I_R| / |I_D|$)，*I_R* および *I_D* は各々リングおよびディスク電流) はフェロシアン／フェリシアンのレドックス反応 [Fe-(CN)₆^{3-/4-}] より算出して 0.38 となった。他の測定条件は CV と同様]。

2. 5. 3 回転ディスク電極 (RDE) 測定

作用極として表面修飾電極のディスク電極 (RRDE 測定と同様の仕様) を，対極として白金線を，および参照極として SCE を用い，回転ディスク電極 (RDE) 測定を行った [装置は RRDE 測定と同様。測定条件：電極回転数 (ω) 100 ~ 2500rpm，他の測定条件は RRDE 測定と同様]。

2. 6 電極触媒系の修飾安定性試験

流動および作動条件下で表面修飾電極での電極触媒系の修飾 (吸着) 安定性試験を行った [装置は RDE 測定と同様。測定条件：電極回転数 1500rpm，試験時間 3h。他の測定条件は RDE 測定と同様。なお，評価パラメータは作動条件を考慮して一定電位での O₂ 還元電流とした]。

3. 結果および考察

3. 1 表面修飾物の構造解析

修飾物，すなわち，多量化コバルトポルフィリン／高分子配位子系の構造解析を各種環境条件において UV-vis，FT-IR および XPS 測定より行った (表 1)。多量化コバルトポルフィリン (C1-A1) の UV-vis では吸収極大 (λ_{max}) が 421nm に見られ，参照試料である 2 量化コバルトポルフィリンでも同様の結果が得られた。これに所定量の高分子配位子 [P(4VPy)] を添加した多量化コバルトポルフィリン／高分子配位子系では λ_{max} が 421 および 438nm に生じた。さらに過剰の P(4VPy) を添加した多量化系でも吸光度の割合は異なるものの λ_{max} が 421 および 438nm に生じ，過剰の P(4VPy) を添加した 2 量化系では λ_{max} が 438nm のみに生じた。

Fig. 3 Cyclic voltammograms for O_2 reduction at C1-A1/P(4VPy)-(—) and P(4VPy)-(---) modified electrodes in 0.05M H_2SO_4 under saturated O_2 atmosphere at. Potential scan rate 0.10V/s.

また、P(4VPy) のみの UV-vis では測定範囲内で λ_{max} は生じなかった。これより、 λ_{max} 421nm の吸収は P(4VPy) の配位していない多量化および 2 量化のコバルトポルフィリンに基づく。P(4VPy) 添加により 2 量化系ではポルフィリン外面よりすべてのコバルトポルフィリンに P(4VPy) 配位が生じるため、 λ_{max} 421 から 438nm への完全なシフトが生じる。しかし、多量化系では 2～6 量体程度の数種のコバルトポルフィリンの集合体が存在し、2 量化系と同様にポルフィリン外面より P(4VPy) 配位の可能な外側のコバルトポルフィリンと配位の難しい内側のコバルトポルフィリンが存在するため、完全なシフトが生じず、 λ_{max} が 421 と 438 nm に生じるものと考えられる。

FT-IR 測定より、多量コバルトポルフィリン／高分子配位子系 [C1-A1/P(4VPy)] での P(4VPy) のピリジン環の C=C や C=N 結合の伸縮振動 ($\nu_{C=C, C=N}$) は、P(4VPy) のみの場合 ($\nu_{C=C, C=N}$ 1596 cm^{-1}) と異なり、2 つ現れている (1599 と 1639 cm^{-1})。1639 cm^{-1} のピークはコバルトポルフィリンの配位によるもの、および、1599 cm^{-1} のピークは過剰配位子の無配位によるものと考えられる。また、多量コバルトポルフィリン／高分子配位子系での他のピークも、P(4VPy) のみの場合に比べて、高波数側にシフトしている。これらの結果は、類似構造のコバルト錯体／P(4VPy) 系の結果と対応している^{22), 26)}。

XPS 測定において、多量コバルトポルフィリン／高分子配位子系 [C1-A1/P(4VPy)] の C_{1s} 、 N_{1s} および O_{1s} スペクトルで、各々、285.1, 399.1 および 532.7 eV にピークを示し、類似構造のコバルト錯体それらの結果と対応している²⁷⁾。他の多量コバルトポルフィリン／高分子配位子系でも対応する結果が得られた。以上のことより、多量コバルトポルフィリン／高分子配

Fig. 4 Reduction of O_2 at RRDE. The pyrolytic graphite (PG) disk was coated with C1-A1/P(4VPy). The potential of Pt ring was maintained at 1.0V. Potential scan rate 0.01V/s. Rotation rate of electrode 100rpm. Other conditions as in Fig. 3.

位子が各種環境（溶液中、固相中、電極上等）で形成され、 O_2 の 4 電子還元のための有効な触媒活性点であるポルフィリン面—ポルフィリン面の対面構造^{4), 7)}が保持されていると推察される。

3. 2 表面修飾電極での CV

図 3 に O_2 飽和下、0.05M H_2SO_4 水溶液中における多量コバルトポルフィリン／高分子配位子系 [C1-A1/P(4VPy)] の表面修飾電極での CV を示す。本実験での電位掃引範囲 (+0.6～-0.4V vs. SCE) において還元ピークが見られる。このピークはセル中の O_2 濃度減少とともに減少し、窒素 (N_2) 飽和下では消失した。他の多量コバルトポルフィリン／高分子配位子系表面修飾電極での CV でも同様の結果が得られた。また、無修飾電極および高分子配位子のみ修飾した電極での CV では、この電位掃引範囲においてピークは見られなかった。これより、このピークは電気化学的な O_2 還元に基づくピークであると考えられ、本電位掃引範囲において多量コバルトポルフィリン／高分子配位子系の表面修飾電極により O_2 が電気化学的に還元されることが確認された。

3. 3 表面修飾電極での RRDE 測定

多量コバルトポルフィリン／高分子配位子系表面修飾電極での O_2 還元について、RRDE 測定より評価した。一例として、C1-A1/P(4VPy) での結果を図 4 に示す。修飾ディスク電極において約 0.28V vs. SCE より O_2 還元電流が生じ、増加し、約 -0.05V vs. SCE より拡散限界を示すほぼ一定の状態になっている。この修飾電極での O_2 還元の半波電位 ($E_{1/2}$) は約 +0.10V vs. SCE となり、他の多量コバルトポルフィリン／高分子配位子系表面修飾電極での $E_{1/2}$ 値も +0.01～+0.10V vs. SCE 程度となった。これらの $E_{1/2}$ 値は参照試料である無配位性高分子を有する多量コバルトポルフィリン／高分子系 [C1-A1/P(HEMA)] の $E_{1/2}$

Table 2 Data of RRDE and RDE measurements by various electrodes modified with aggregated cobalt-porphyrin and polymer ligand systems.

Modified compounds (Porphyrin/Polymer)	[Molar ratio]**1)	H ₂ O ₂ -yield (%)	n**2 (-)
C1-A2/P(2VPy)	[1/ 50]	55	2.8
C2-A1/ -	[-]	65	3.0
C2-A2/ -	[-]	65	2.7
C1-A1/P(2VPy)	[1/ 10]	59	2.9
- / -	[1/ 50]	49	2.7
- / -	[1/100]	65	2.7
C1-A1/P(2VPy/St)**3	[1/ 10]	44	3.1
- /P(4VPy)	[-]	63	2.7
- /P(4VPy/St)**3	[-]	63	2.7
- /P(4VPy/BMA)**3	[-]	67	2.7
C1-A1/P(HEMA)**4	[1/ 10]	74	2.5
C1-A1/ - **4	[-]	71	2.6

*1The molar ratio is that of [porphyrin monomer]/[vinylpyridine unit of polymer]. The molar ratio of C1-A1/P(HEMA) is that of [porphyrin monomer] / [2-hydroxyethyl methacrylate unit of polymer]. **2n is apparent numbers of electrons involved in the reduction of O₂. **3The contents of vinylpyridine units in P(2VPy/St), P(4VPy/St) and P(4VPy/BMA) are 70 to 90%. **4The C1-A1/P(HEMA) and C1-A1 are reference samples. The data of C1-A1 are from ref.17).

値(−0.05V vs. SCE)に比べて貴な電位となった。また、Pt リング電極でも生成物である過酸化水素(H₂O₂)の酸化反応 [(3) 式] に基づく電流も類似に生じている。

多量化コバルトポルフィリン／高分子配位子系表面修飾電極では(1)および(2)式の反応のどちらが支配的に生じているかを評価するため、既報^{4), 7), 17), 28)}と同様な条件において、種々の表面修飾電極のディスクおよびリング電極での拡散限界電流より算出した*i*₀/*i*_Rと*N*を用いてH₂O₂の生成割合(H₂O₂%)*²を求めた(表2)。C1-A1系(低分子系)やC1-A1/P(HEMA)(無高分子配位子系)の表面修飾電極に比べ、多量化コバルトポルフィリン／高分子系表面修飾電極でのH₂O₂%は減少し、H₂O生成割合が向上したと考えられる。これは、多量化コバルトポルフィリン／高分子配位子に基づく高分子錯体の形成により、2つ以上の複数の活性部位を有する触媒である多量化コバルトポルフィリンが電極表面上に安定に固定され、触媒失活せずに2つ以上の活性点で有効に作動し、さらに、複数(2つ以上)の活性点でのみ生じるO₂の4電子還元 [(2) 式] が効率よく進行したためである。この結果は前項のUV-vis, FT-IR 測定の結果を支持している。また、表面修飾物の成分組成の検討を行ったところ、C1-A1/P(2VPy/St)の表面

修飾電極がO₂の4電子還元 [(2) 式] に対して最も有効であった(H₂O生成割合56%)。

3. 4 表面修飾電極の RDE 測定

多量化コバルトポルフィリン／高分子配位子系表面修飾電極でのO₂還元に関する速度論的な取り扱いとして、RDE測定より電流－電位曲線(図5)を解析し、Koutecky-Levichプロット(図6)を求めた。なお、図7中の点線はLevich式 [(5) 式]²⁹⁾に基づくO₂の2および4電子還元 [(1) および(2) 式] の理論直線である。

$$i_{L,c} = 0.62nFAD_{O_2}^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_{O_2} \cdots \cdots \cdots (5)$$

[*i*_{L,c}: 限界拡散電流, *n*: 反応電子数, *F*: ファラデー定数, *A*: 電極面積, *D*_{O₂}: O₂の拡散係数, ω : 電極回転速度, ν : 溶液粘度および*C*_{O₂}: 溶存O₂濃度]

一例としてC1-A1/P(4VPy)での結果を図5に示す。限界電流密度は ω とともに増加している。一般に、O₂還元反応速度は電荷移動速度と物質移動速度の混合支配下であり、O₂還元が溶存O₂濃度に関して1次であるとき、ディスクでの電流(*i*)はあらゆる電位に対して(6)式で表わすことができる^{29), 30)}。

$$(1/i) = (1/i_k) + (1/i_{L,c}) \cdots \cdots \cdots (6)$$

[*i*_k: 界面の電荷移動に基づく反応電流で*i*_k=*nFAk*×*C*_{O₂}で表わされ、電極界面での電荷移動速度定数(*k*)に依存する。]

これより、図6のような $\omega^{-1/2}$ と*i*の関係(Koutecky-Levichプロット)を描き、この傾き、(5)式および(6)式を用いて反応電子数(*n*)を求めることができる(表2)。どの多量化コバルトポルフィリン／高分子配位子系表面修飾電極においても*n*値はほぼ3程度(2.7~3.1)となり、C1-A1系(低分子系)やC1-A1/P(HEMA)(無

*2 Collman, Ansonら⁴⁾およびChangら⁷⁾の報告による(4)式よりH₂O₂%を求めた。
$$\text{H}_2\text{O}_2\% = -i_R/(i_0N) = -(i_R/N)/i_0 \cdots \cdots \cdots (4)$$

[-(マイナス)符号は*i*₀と*i*_Rの正負が異なるため]

Fig. 5 Reduction of O_2 at RDE modified with C1-A1/P-(4VPy). Other conditions as in Figs. 3 and 4.

Fig. 6 Koutecky-Levich plots for O_2 reduction at C1-A1/P(4VPy)-modified electrode. The broken lines are calculated values for four- and two-electron reduction of O_2 .

Fig. 7 Stability tests of modification (adsorption) of C1-A1/P(4VPy)-(—) C1-A1/P(4VPy)-(monomer ligand, ---) and C1-A1-(ligand-free, ···) modified electrodes under hydrodynamic conditions. Rotation rate of electrode 1500rpm. Potential of electrode is at $E_{1/2}$. Other conditions as in Fig. 3.

高分子配位子系)の表面修飾電極に比べて大きな値を示している。この結果は前項の RRDE 測定での H_2O 生成割合の結果に対応し、さらに、UV-vis、FT-IR 測定等よりの本修飾物の構造に依存している。また、本表面修飾電極での n 値と前述の RRDE 測定の結果を考慮すると、本表面修飾電極においては (1) および (2) 式の O_2 還元反応 (O_2 の 2 および 4 電子還元反応) がどちらも生じていると推察される。いずれにせよ、多量コバルトポルフィリン／高分子配位子系表面修飾電極では、低分子系や無高分子配位子系の表面修飾電極に比べて効率良く O_2 還元が進行している。

3. 5 電極触媒系の修飾安定性試験

流動および作動条件下での多量コバルトポルフィリン／高分子配位子系表面修飾電極での電極触媒系の修飾(吸着)安定性を検討した(図 7)。高分子配位子ではなく低分子配位子 [4-ビニルピリジン, 4VPy] を用いた系 [C1-A1/4VPy, 参照試料] や高分子配位子の無い低分子系 (C1-A1, 参照試料) の表面修飾電極では作動時の O_2 還元電流は時間とともに急速に減少したが、多量コバルトポルフィリン／高分子配位子系表面修飾電極では試験時間内においてはほとんど O_2 還元電流の低下は見られなかった。参照試料の表面修飾電極に比べ、本表面修飾電極での電極触媒系の修飾(吸着)安定性が向上していることを確認した。

以上のことより、多量コバルトポルフィリン／高分子配位子系(高分子錯体系)を表面修飾した電極は低分子系錯体系の表面修飾電極に比べ電極触媒系の安定・強固な修飾、かつ、高い効率の O_2 の 4 電子還元電極触媒活性を示すため、電極触媒関連の機能材料としての可能性を示唆している。

4. 結 論

多量コバルトポルフィリン／高分子配位子系を表面修飾した電極を作製し、その電気化学的特性を評価したところ、次のような結論が得られる。

- (1) UV-vis、FT-IR、XPS などの測定より、多量コバルトポルフィリン／高分子配位子系が各種環境で形成され、 O_2 の 4 電子還元のためのポルフィリン対面構造が保持されている。
- (2) 本表面修飾電極の O_2 還元特性を CV、RRDE および RDE 測定より評価したところ、 H_2O 生成割合は最大で 56%、反応電子数 (n) は 3 程度であり、 O_2 の 2 および 4 電子還元 [(1) および (2) 式] の両反応が生じている。
- (3) 流動、作動条件下での電極触媒系の修飾(吸着)安定性試験より、本表面修飾電極は、低分子系の表面修飾電極に比べ、電極触媒系の修飾(吸着)安定性の向上が見られる。

(4) 以上より、多量化コバルトポルフィリン／高分子配位子系（高分子錯体系）を表面修飾した電極は、電極触媒関連の機能材料としての可能性を示唆している。

(Received July 23, 1997; Accepted October 15, 1997)

文 献

- 1) H. Jahnke, M. Schonborn and G. Zimmermann; *Top. Curr. Chem.*, **61**, 133 (1976)
- 2) V. S. Bagotzky, M. R. Tarasevich, K. A. Radyushhkina, O. A. Levina and S. I. Andrussova; *J. Power Sources*, **2**, 233 (1977/1978)
- 3) T. Kuwana, M. Fujihira, K. Sunakawa and T. Osa; *J. Electroanal. Chem.*, **88**, 299 (1978)
- 4) J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval and F. C. Anson; *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6027 (1980)
- 5) M. R. Tarasevich and K. A. Radyushhkina; *Russian Chem. Rev.*, **49**, 718 (1980)
- 6) G. Gruenig, K. Wiesener, S. Gambuurzev, I. Iliev and A. Kaisheva; *J. Electroanal. Chem.*, **159**, 155 (1983)
- 7) C. K. Chang, H. Y. Liu and I. Abdalmuhdi; *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2725 (1984)
- 8) E. Yeager; *Electrochim. Acta*, **29**, 1527 (1984)
- 9) T. Osaka, K. Naoi, T. Hirabayashi and S. Nakamura; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2717 (1986)
- 10) A. Bettelheim, B. A. White, S. A. Rayback and R. W. Murray; *Inorg. Chem.*, **26**, 1009 (1987)
- 11) P. Vasudevan, S. N. Mann and S. Tyagi; *Transition Met. Chem.*, **15**, 81 (1990)
- 12) C. Shi and F. C. Anson; *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9564 (1991)
- 13) T. Sawaguchi, T. Matsue, K. Itaya and I. Uchida; *Electrochim. Acta*, **36**, 703 (1991)
- 14) G. J. Park, S. Nakajima, A. Osuka and K. Kim; *Chem. Lett.*, **1995**, 255
- 15) 湯浅 真; 表面技術, **46**, 303 (1995)
- 16) 湯浅 真, 柴 裕一, 関根 功; 電気化学, **62**, 360 (1994)
- 17) 湯浅 真, 福家正哉, 関根 功; 材料技術, **11**, 16 (1993)
- 18) C. Shi and F. C. Anson; *Inorg. Chem.*, **31**, 5078 (1991)
- 19) B. Steiger and F. C. Anson; *Inorg. Chem.*, **33**, 5767 (1994)
- 20) M. Yuasa, B. Steiger and F. C. Anson; *J. Porphyrins & Phthalocyanines*, **1**, 181 (1997)
- 21) A. Bettelheim, R. J. H. Chan and T. Kuwana; *J. Electroanal. Chem.*, **110**, 93 (1983)
- 22) Z. Y. Zeng, S. L. Gupta, H. Huang and E. B. Yeager; *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 973 (1984)
- 23) G. -X. Wan, K. Shigehara, E. Tsuchida and F. C. Anson; *J. Electroanal. Chem.*, **179**, 239 (1984)
- 24) A. Bettelheim, B. A. White, S. A. Rayback and R. W. Murray; *Inorg. Chem.*, **26**, 1009 (1987)
- 25) 湯浅 真, 鳥居広康, 糸内友一, 関根 功; 表面技術, **45**, 321 (1994)
- 26) Y. Kurimura, E. Tsuchida and M. Kaneko; *J. Polymer Sci.*, **9**, 3551 (1971)
- 27) 染野 檀, 安盛岩雄編; 表面分析, pp. 249-250 (講談社サイエンティフィク, 1976)
- 28) K. Shigehara and F. C. Anson; *J. Phys. Chem.*, **86**, 2776 (1982)
- 29) V. G. Levich; *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1962)
- 30) J. Koutecky and V. G. Levich; *Zh. Fiz. Khim.*, **32**, 1565 (1956)