

金属ポルフィリン積層膜における酸素還元触媒能の検討

(北大院理¹, JST さきがけ²) 佐藤志野¹・村越敬¹・池田勝佳^{1,2}

Oxygen reduction reaction on Co-porphyrin bilayers

(Hokkaido Univ.¹, JST-PRESTO²) Shino Satoh¹, Kei Murakoshi¹, Katsuyoshi Ikeda^{1,2}

【序論】

分子の持つ様々な機能性を利用した機能性電極作製のために、金属表面への分子固定が研究されている。官能基の持っている機能性を電極機能に反映させるためには、分子修飾表面の構造制御が重要である。例えば、金属ポルフィリンを電極表面に固定すると酸素還元触媒能を導入できるが、その活性は金属ポルフィリン—基板間距離に依存することが報告されている。本研究では、配位結合を用いて金属ポルフィリン錯体を電極表面へ積層化する手法を検討し、さらに多電子移動反応である酸素還元触媒活性に対する積層化の影響を検討した。

【実験】

Au 電極表面に、イミダゾール末端のアルカンチオール自己組織化単分子膜(SAM)を構築した。さらに、図1の手順でコバルト中心のポルフィリン(CoTPP)溶液とピラジン溶液に交互に浸漬させ、CoTPP 積層膜を作製した。酸素還元測定は、回転ディスク電極(Rotating Disk Electrode;RDE)法を用いて行った。酸素飽和にした 0.05 M H₂SO₄ 水溶液にて、RDE の回転数 0, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 rpm として酸素還元電流を測定した。掃引速度は 10 mV/s とし、参照極には Ag/AgCl (KCl 飽和)、対極には Pt 線を用いた。

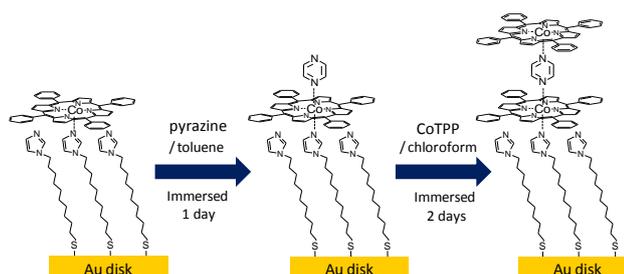


図1. コバルトポルフィリン(CoTPP)積層膜の作成法。

【結果と考察】

CoTPP 積層膜構築による CoTPP 吸着量変化は、Co^{II}/Co^{III}の酸化還元応答から見積もられた。図2は、0.1 M HClO₄ 水溶液中における CoTPP 単層膜と積層膜の CV を比較した結果である。それぞれ Co^{II}/Co^{III}に由来すると考えられる酸化ピークが観測された。この酸化ピークは、CoTPP 単層膜では+600 mV、積層膜では+635 mV とポジティブピークシフトが生じており、これは積

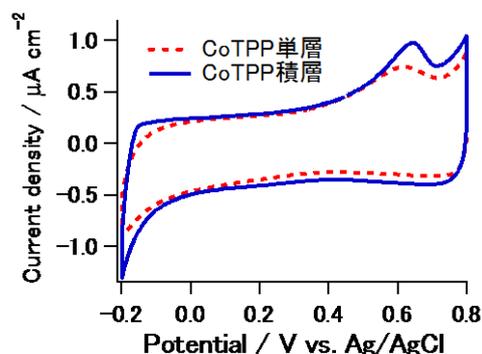


図2. CoTPP 単層膜(点線)と CoTPP 積層膜(実線)の 0.1 M HClO₄ 水溶液中における CV. 掃引速度は 50 mV/s.

層構造に起因するものと考えられる。また、CoTPP 単層膜と積層膜の酸化電気量は、それぞれ 0.25, 0.38 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、積層によって約 1.5 倍の増加を示した。これらのことから、CoTPP 積層化構造の構築が確認された。

コバルトポルフィリンは、2 電子過程の酸素還元反応に対する触媒活性を持つことが知られている[1], [2]。しかし、燃料電池の電極触媒としては、エネルギー変換効率の高い 4 電子反応触媒の開発が求められている。

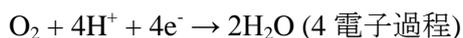
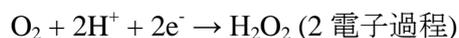


図 3 は、CoTPP 単層膜と積層膜の酸素還元特性について比較した RDE 電流-電位曲線を示している。積層膜の酸素還元電流は、単層膜のものとは比べて、電流値が大きくなっており、さらに過電圧が小さくなっていることが分かる。RDE 測定における飽和電流値変化は、反応電子数変化に対応している。したがって、CoTPP の積層化によって反応電子数が増加し、4 電子反応が促進されることが示唆された。過電圧の低下は、積層化構造が酸素還元反応活性の向上に寄与していることを示している。従来のコバルト中心色素における酸素還元触媒の研究では、2 つの中心金属原子間に酸素が架橋配位を形成するダイマー構造が検討されてきた[3]。本系のように中心金属同士が配位結合した系における反応電子数変化は、初めての観測例である。従来の多核金属錯体とは異なる構造による 4 電子反応の発現は、多電子移動反応の触媒設計に対する新しい指針になると期待される。

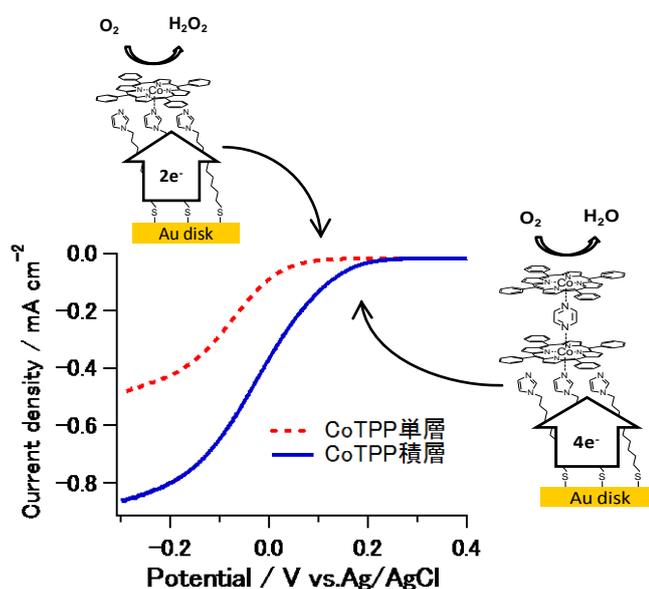


図 3. CoTPP 積層による酸素還元特性の変化. RDE 法による CoTPP 単層膜(点線)と CoTPP 積層膜(実線)の電流-電位曲線(酸素飽和 0.05 M H_2SO_4 水溶液, 500 rpm, 10 mV/s).

【参考文献】

- [1] J.H. Zagal. *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 119, 89
- [2] R. Chen, H. Li, D. Chu, G. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 20689
- [3] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, J. E. Hutchison, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, 33, 1537