

分子層を介した電気化学反応における分子コンダクタンスの影響

(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}**Effect of molecular conductance on electrochemical reaction
through molecular layers**(Hokkaido Univ.¹, JST-PRESTO²) Shino Sato¹, Kei Murakoshi¹, Katsuyoshi Ikeda^{1,2}**【序論】**

金属表面への分子修飾により、分子の持つ様々な機能性を導入することが可能である。例えば、酸素還元(ORR)触媒分子を電極表面に固定することで、ORR 活性を持つ電極を構築することができる。このような分子修飾電極の高機能化のために、分子設計による触媒分子の高活性化が試みられてきた。しかし、実際の電極触媒活性は、触媒分子を電極表面に固定する連結層の電子伝導性によって大きく左右されると考えられる。分子修飾電極における分子内電子伝導も、これまでに様々な系で調べられている。しかし、電子伝導と触媒分子-反応基質間の電子移動が競合する電極触媒反応において、電気伝導が全体の反応速度におよぼす影響は十分に理解されていない。そこで本研究では、様々な連結分子上に ORR 触媒分子を固定した ORR 活性電極を構築し、その電極-分子界面構造が電極触媒反応速度に及ぼす影響を調べることで、各電子移動過程の解析を行った。特に、連結分子長やアンカーが ORR 活性に与える影響を調べ、電極-分子間の界面構造最適化の指針を明らかにすることを目指した。

【実験】

原子レベルで平滑な Au 電極表面に、連結分子として様々な自己組織化単分子膜(SAM)を構築した。その上に、ORR 触媒分子のモデルとして、コバルトポルフィリン(CoTPP)を配位結合により吸着させ、CoTPP 単層膜を作成し、ORR 活性の比較を行った。図 1 に示すように、分子長やアンカーの異なる連結分子を用いて、電極-触媒分子間の電子移動速度を変え、

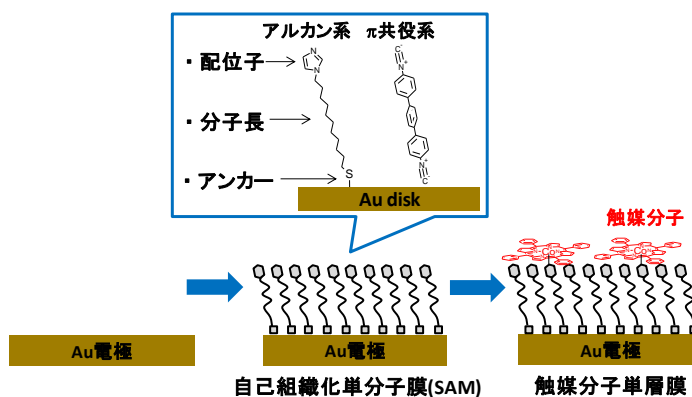


図 1. layer-by-layer 法による触媒分子単層膜の構築模式図.

ORR 活性へ与える影響を調べた。ORR 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 0.5 M H₂SO₄ 水溶液にて、酸素還元電流の RDE 回転数依存性を測定した。

【結果と考察】

図2は、連結分子のコンダクタンスが ORR 活性に与える影響を示している。同程度の長さの連結分子で比較を行うために、長さ 1.6 nm 程度のアルカン系(C11)と π 共役系(TPDI)を比較したところ、TPDI の ORR 電流曲線は、C11 のものと比べて過電圧が小さくなっていることが分かる。両者の Koutecky-Levich 解析から 0.2 V(vs. RHE)における反応速度定数を見積もると、TPDI では C11 の 2 倍程度の値を示し、連結分子による違いが確認された。連結分子のコンダクタンスは、アルカン系よりも π 共役系の TPDI の方が大きく、連結分子内の電子伝導速度の違いが反応過電圧の差に寄与していると考えられる。

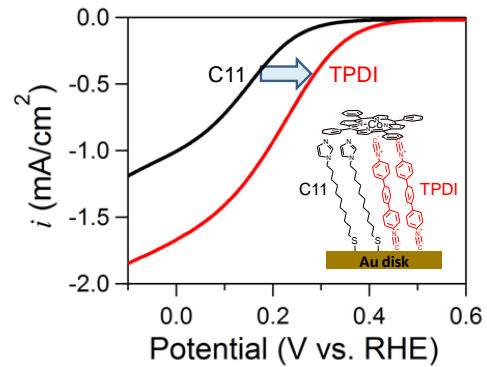


図 2. 同程度の分子長を持つアルカン系(C11)と π 共役系(TPDI)を連結分子とした際の CoTPP 単層膜における ORR 電流-電位曲線. 電極回転速度は 1000 rpm.

分子内電子伝導速度は、連結分子長にも依存する。図3は、ORR 反応速度の連結分子長依存性を示している。アルカン系のプロット(○)において、長さ 1.3 nm 以上の領域では炭素鎖長に対して反応速度定数が指数関数的に減衰する様子が見られた。同じ領域において、 π 共役系のプロット(Δ)はアルカン系に比べて反応速度の大幅な向上を示した。これらの結果は、この鎖長領域の ORR 反応律速が、トンネリングによる電子伝導であることを示している。

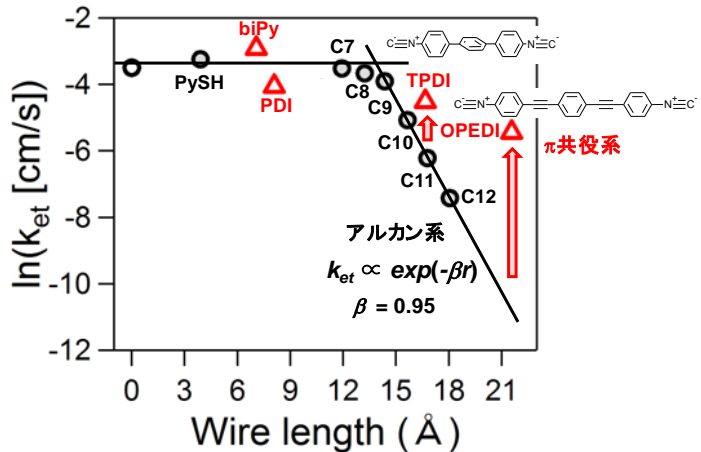


図3. 各 CoTPP 単層膜の反応速度定数の連結分子長に対するプロット.

一方、アルカン系が 1.3 nm より短い領域では、鎖長によらず反応速度定数がほぼ一定の値を示した。また、この短鎖領域では、 π 共役系による反応速度の向上は認められなかった。この結果は、ORR 反応の律速過程が、連結分子長の短いときには、CoTPP から酸素分子への電子移動に変化したことを示唆している。当日の発表では、アンカーの影響や界面電子状態の制御による反応速度の向上に取り組んだ結果も報告する。

以上のように、分子修飾電極において、連結分子構造の違いによる ORR 反応速度の変化を系統的に測定することにより、電極-触媒分子間の電子伝導反応と触媒分子-反応基質間の電気化学的電子移動の競合した系における詳細な解析に成功した。