

Iron Protoporphyrin IX (Hemin) Dimethyl Ester 電解重合薄膜化学修飾電極による溶存酸素の触媒還元反応

有福 文博・菊地 昌子・箱島 和典・栗原 寛人・氏本 菊次郎

(平成16年5月31日受理)

Catalytic Electroreduction of Dissolved Dioxygen in Aqueous Solution on Glassy Carbon Electrodes Modified with Electrochemically Polymerized Film of Iron Protoporphyrin IX (Hemin) Dimethyl Ester

Fumihiko ARIFUKU, Masako KIKUCHI, Kazunori HAKOSHIMA,
Hirono KURIHARA and Kikujiro UJIMOTO

(Received May 31, 2004)

Abstract

Electropolymerized iron protoporphyrin IX (hemin) dimethyl ester modified electrodes were prepared to investigate the catalytic electroreduction of dioxygen in aqueous solutions. The reduction of dioxygen on a hemin dimethyl ester film chemically modified electrode (GC-O-H-F) was most anodic than that on a hemin chemically modified electrode (GC-O-H) by over a hundred mV. The result of rotating disk voltammetric measurements indicated that the oxygen molecule was reduced via a one-step reduction accompanying four-electron and three-proton transfer at $\text{pH} < 5$. The possible apparent overall mechanism for the catalytic reduction of dioxygen are described.

はじめに

化石燃料の消費により排出される二酸化炭素は温室効果をもたらす主な原因物質であるとともに、21世紀の半ばに石油はほぼ消費され尽くされると予想されることもあって、環境汚染を引き起こさない再生可能なエネルギー資源の開発が緊急の課題であることは異論をはさむ余地がない。

燃料電池は、これらの問題解決のために化石燃

料に代わるエネルギー供給の有望な候補として1970年代のいわゆる「オイルショック」のときから特に注目され、その開発が急がれてきた発電技術の一つである。さらに、半導体を利用して太陽光による水の電気分解によって一方の原料である水素をつくり[1]、空気中の酸素を利用して発電すれば究極のエネルギー資源となり得る¹⁾。

燃料電池は、水素と酸素から水を生成する化学反応のエネルギーを電気エネルギーとして取り出

す装置である。元来燃料電池は、空気を汚さないことが絶対条件の宇宙船における電力、水および熱の供給源として、1960年代から導入されてきた。このような採算を度外視した開発の経緯から、水素の酸化が起こる負極および酸素の還元が起こる正極のいずれにおいても、電極材中に触媒として白金および白金合金が用いられた[2]。現在、業務用として導入段階のリソ酸型燃料電池、および移動用・据え置き用電源として実用化開発段階の固体高分子型燃料電池では、白金系電極触媒²⁾が利用されている。後者は比較的低温で使用できるので(常温～約120℃)、自動車用電源や携帯電話、ノート型パソコンなどの携帯機器用電源としてリチウム電池に替わり市場に出回る直前の段階にある。白金の添加量は抑制される方向にあるが[3]、その埋蔵量は限られていて、世界の自動車がすべて燃料電池車に変わるとすると5年で資源が尽きるとの推計もある[4]。

この問題を解決する方法の一つとして、特に正極における遅い酸素の還元反応を促進するための白金に替わる触媒の開発研究が盛んに行われている。その研究対象は多岐にわたり、酵素を主とする生体関連物質[5-9]、酸化物[10]、金属を含むポリマー物質[6, 11]などが注目されている。特に、金属フタロシアニン錯体やヘモグロビン、ミオグロビン、各種チトクローム、カタラーゼなどの活性部位として働いている金属ポルフィリン錯体は、酸素や過酸化水素に対する働きとの関連で関心が持たれてきた。

燃料電池の電極触媒に応用する目的で、ポルフィリン錯体[12-16]およびフタロシアニン錯体[17-20]の酸素還元触媒能およびその反応機構が精力的に研究されている。

それらの中でも、特に中心金属としてコバルトを含む錯体は酸素還元の電位³⁾を大きく正電位側にシフトさせるので、最も有用な触媒の一つとして注目されている。しかし、コバルト錯体による酸素の還元では、多くの場合まず2電子移動による過酸化水素の生成反応が起こり、それを更に水まで還元するには第1段目の還元より負側の電位をかける必要がある。結局、これは電池の起電力の低下をもたらすことにつながる。コバルト錯体触媒を用いた4電子移動還元を目的とし、空間的に限られた疎水性反応場を創製するための“face-

to-face”型ポルフィリンダイマー[21, 22]，“picket fence”型ポルフィリン[23]や電解重合ポルフィリン膜[24-26]などが合成され、それらの触媒特性が検討されている。

他方、ポルフィリン鉄錯体の酸素還元電位はコバルト錯体より若干負電位であるが、このタイプの触媒では基本的に4電子移動による一段階酸素還元が進行することが報告されている[17, 27-31]。Macor と Spiro は、iron protoporphyrin IX (hemin) dimethyl ester をジクロロメタン中で電解酸化するとポルフィリン環の外辺に存在するビニル基がカチオン重合し、電極表面上に重合膜が形成されることを見いだした[32]。

本論文では、グラッシーカーボン電極に化学修飾した hemin 上に重合薄膜を成長させる条件について検討するとともに、その電極が水溶液中の溶存酸素の電気化学的還元に対し触媒としての有効性を持つことを確認したので報告する。

実 験

試薬、電極材料および電極の修飾

Iron protoporphyrin IX dimethyl ester は、O’Keeffe et al. の論文[33]に従って hemin から合成した。電気化学酸化したグラッシーカーボン電極表面に hemin を化学修飾するための脱水縮合剤として、水溶性カルボジイミド塩酸塩(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride) (渡辺化学工業)を使用した[28]。その他の試薬は、和光純薬工業の試薬特級をそのまま用いた。

使用した電極は、棒状のグラッシーカーボン(GC-20, 東海カーボン)をテフロンチューブに挿入して作製した。作用電極として溶液に接する面は円形であり、その面積は0.23cm²であった。電極表面の研磨および hemin 化学修飾電極(GC-O-H)作製までの手順は、基本的には文献[34]と同じである。ただし、研磨後のGC電極の酸化処理は、熱強酸酸性溶液中における化学酸化から、より容易で穏和な電気化学酸化[35]に変更した。すなわち、0.1mol dm⁻³ KNO₃中に電極を浸し、白金板を対極として2.3Vの定電位をかけ5分間酸化を行った。

得られた GC-O-H 電極上に、iron proto-

porphyrin IX dimethyl ester 電解重合膜を修飾した条件は次の通りである. $3.0 \times 10^2 \text{ mol dm}^{-3}$ ($n\text{-C}_4\text{H}_9$)₄NPF₆ のジクロロエタン溶液中に $3.0 \times 10^4 \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度で iron protoporphyrin IX dimethyl ester μ -oxo dimer を溶かし, これに 15分間窒素ガスを通じて溶存酸素を除去したのち, 0.6~1.3 V の範囲で1サイクル電位掃引して膜被覆化学修飾電極 (GC-O-H-F) を作製した. なお, 溶媒をジクロロメタン [32] からジクロロエタンに変えたのは, 窒素ガスバブリング中の溶媒の蒸発による濃度変化をなるべく抑えるためである. もちろん, 後者の溶媒中においても電解重合膜が成長することは, サイクリックボルタンメトリーによる上記の電位範囲での繰り返し掃引によって確認した.

以下, 裸の GC 電極, hemin 吸着電極および hemin dimethyl ester 重合膜吸着電極をそれぞれ GC, GC·H, GC·F と略記する.

電気化学測定

サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定には CV-50W (BAS) を使用し, 回転ディスクボルタンメトリー (RDV) 測定は日厚計測製の DPGS-1 ポテンシヨガルバノスタット, NPS-2 ポテンシャルスイーパー, RRDE-1 ローテーター, SC-5 スピードコントローラーを用いて行った. 対極には白金板または白金線, 参照電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた.

酸素還元を試料溶液は, pH 緩衝水溶液に空気を飽和させて調製した. pH の測定には, TOA HM-20S pH メータを用いた. すべての測定は 25 で行った.

結果と考察

サイクリックボルタンメトリー

調製した5種類の電極 (GC, GC·H, GC·F, GC-O-H, GC-O-H-F) を用い, 空気飽和した各種 pH の緩衝溶液中で CV による溶存酸素の還元測定を行った. 代表例として, pH 7.2 の緩衝溶液中において電位走査速度 50 mVs^{-1} で得られたボルタモグラムを Fig.1 に示す. 図から明らかなように, GC-O-H-F > GC-O-H > GC·F > GC·H 電極の順に GC 電極における酸素還元ピーク電位

より正電位側にシフトしており, それらの相対的な触媒能を表している. GC-O-H-F および GC-O-H 化学修飾電極が GC·F および GC·H 吸着電極より優れていること, さらに GC-O-H より GC-O-H-F 電極の触媒能が高いことから, GC-O-H 電極への iron protoporphyrin IX dimethyl ester 膜の結合は互いのビニル基間で化学結合が生じていることを示唆している. その理由は, 前報で議論したように [36], 電極基質から溶存酸素への電子移動は, 修飾薄膜中に存在する共有結合を介して進行していると考えられるからである. さらに, GC-O-H と GC-O-H-F 電極における触媒能の差は, 溶液に接する修飾表面の違いによると推定される. しかし, 両者の基本構造はほぼ同じであるが, 異なる部位は前者ではビニル基, 後者ではメチル基という点である. これらは共に電子供与性であるが, Hammett の置換基定数によるとその度合いはメチル基の方が弱い. このため, ポルフィリン錯体の中心金属における電子密度が後者の方で低くなり, その結果軸方向に酸素分子がより強く配位し, 電極からの電子移動が起こりやすくなっていると考察される.

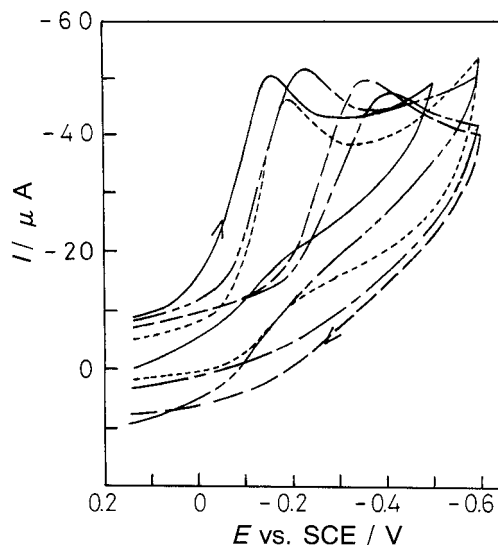


Fig.1 Cyclic voltammograms for the dioxygen reduction in an air-saturated electrolyte solution at pH 7.2 on bare and modified glassy carbon electrodes. Scan rate: 50 mV S^{-1} .

—:GC, —:GC·H,
- - -:GC·F, - - - -:GC-O-H,
—:GC-O-H-F.

次に、代表的な pH において得られた GC-O-H-F 電極による溶存酸素還元のパルタモグラムを Fig.2 に、またピーク電位 (E_p) の pH 依存性を Fig.3 に示す。比較のため、GC-O-H 電極にお

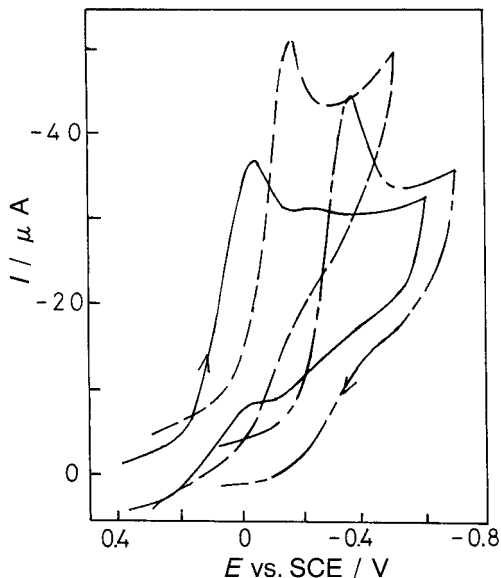


Fig.2 Cyclic voltammograms for the catalytic reduction of dioxygen on a GC-O-H-F electrode in air-saturated electrolyte solutions at pH 2.93 (—), 7.12 (-----), and 9.92 (-·-·-·-).

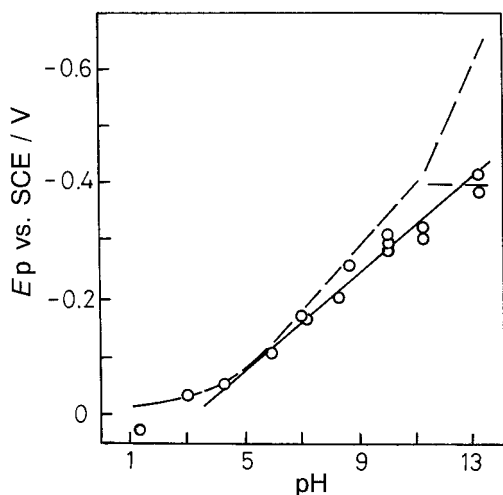


Fig.3 pH dependence of the catalytic reduction potentials of dioxygen in air-saturated electrolyte solutions on a GC-O-H-F electrode. Dashed lines represent those on a GC-O-H electrode from ref.29.

ける結果[29] を破線で示している。pH > 11の領域において GC·F 電極や GC-O-H 電極では二段階還元を示すパルタモグラムが得られていたが[28-30]、GC-O-H-F 電極では全 pH 領域において溶存酸素の還元が一段階の反応で進行することが観測された。これは、本研究で作成した GC-O-H-F 電極において、あとで議論する機構の電子移動反応が非常にスムーズに進行していることを示唆している。特に高い pH 領域では、還元ピークが GC-O-H 電極より 100 mV 以上も正電位側にシフトしており、酸素還元のエネルギーが大きく低下している。pH 4 の領域では他の修飾電極の場合[28-30] と類似しており、GC-O-H-F 電極でも中心金属イオンが脱離しやすく不安定になっていると推定される。

また、pH 4 の領域においては図中の実線で示すように、その傾きが実験誤差の範囲内で -45 mV/pH に等しい。このことは、Nernst の理論から移動電子数とプロトン数の比が 4 : 3 であることを示す。

回転ディスクボルタメトリー

溶存酸素還元における移動電子数 (n) を見積もるために、種々の pH の溶液中で回転 GC-O-H-F 電極による電流-電位曲線を測定した。電極の回転速度 500 rpm、電位走引速度 50 mV s^{-1} の条件で測定したパルタモグラムの例を Fig.4 に示す。回転速度 200 ~ 2000 rpm で得られた電流-電位曲線を用いて Levich plot し[37]、直線の傾

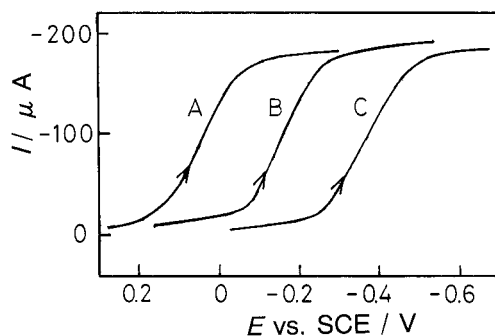


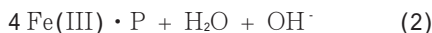
Fig.4 Current-potential curves of the dioxygen reduction in air-saturated electrolyte solutions at typical pH values on a GC-O-H-F rotating disk electrode. Scan rate: 50 mV s^{-1} . (A): pH 1.68, (B): pH 6.59, and (C): pH 10.95.

きから pH 2~11 の領域における n を算出した。各パラメータの値は、前報に記したものと同じである[28]。その結果を Fig.5 に示す。図中の実線は $n=4$ の場合を示しており、実測値は全 pH 領域にわたってこの線に非常に近い。したがって、GC-O-H-F 電極による溶存酸素 (O_2) の還元は、広い pH 領域にわたり 4 電子 3 プロトン移動反応で進行していることが明らかとなった。

GC-O-H-F 電極による酸素の接触還元反応機構

Iron protoporphyrin IX dimethyl ester 電解重合薄膜化学修飾電極による水溶液中の溶存酸素の触媒還元反応は、ポルフィリン鉄錯体化学修飾電極による酸素の還元反応[28-30]と同様に、いわゆる EC 接触再生機構[38]で進行することが確認された。

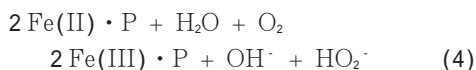
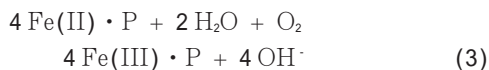
まず(1)式で示すように、修飾電極表面のポルフィリン錯体における Fe(III) が Fe(II) に還元される。引き続き、配位している酸素分子に Fe(II) から 4 個の電子が連続的に移動するとともに、酸性溶液中では 3 個のプロトンが結合すると推定される ((2)式)。



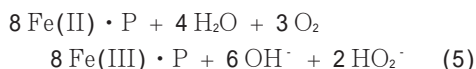
ここで、Fe(III) \cdot P および Fe(II) \cdot P は、電極薄膜表面の分子を表す。(2)式で再生した Fe(III) \cdot P は、還元電位が印加されている限り(1)式の反

応で Fe(II) \cdot P に変化し、EC 接触再生機構が継続すると考えられる。

中性および塩基性溶液の場合、(1)式の反応に続いて複雑な還元反応が起こっていると推定される。すなわち、(3)式の反応とともに過酸化水素化物イオン (hydroperoxide ion, HO_2^-) の生成[39, 40]を含む(4)式の反応が同時に進行すると考えられる。



したがって、これらをまとめると



となる。プロトンが消費されることと水酸化物イオンが生成することは同じであるので、移動電子数とプロトン数の比が 4 : 3 であった結果と一致する。この反応機構を支持する証拠として、溶存酸素の還元において電位を負方向へ走引する過程で、酸素を十分還元することができない電位では中間体が生成することが報告されている[29]。その中間体を検出・同定するためには、ディスク電極を同様に修飾して GC-O-H-F 電極としたリング・ディスク電極を作製し同様の測定をする必要があり、今後の課題である。

文 献

- [1] A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- [2] J. Fournier, G. Faubert, J. Y. Tilquin, R. Côté, D. Guay and J.P.Dodelet, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 145 (1997).
- [3] G. Faubert, D. Guay and J. P. Dodelet, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2985 (1998).
- [4] 風間知英, “図解 燃料電池のすべて”, 本間琢也監修, p.14, 工業調査会, 2003.
- [5] D. F. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, **232**, 51 (1987).
- [6] M. E. Lai and A. Bergel, *J. Electrochem. Soc.*, **494**, 30 (2000).
- [7] S. Tsujimura, H. Tatsumi, J. Ogawa, S. Shimizu, K. Kano and T. Ikeda, *J.*

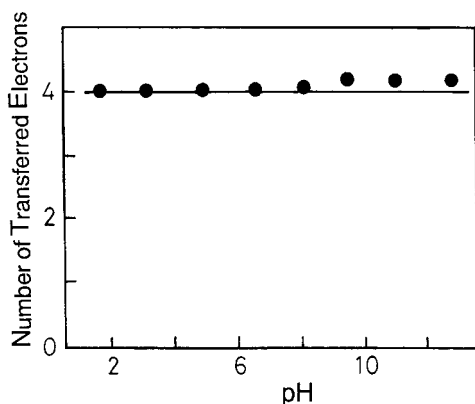


Fig.5 Number of transferred electrons on the catalytic reduction of dioxygen in air-saturated electrolyte solutions on a GC-O-H-F rotating disk electrode. Scan rate: 50 mV s⁻¹.

- Electroanal. Chem.*, **496**, 69 (2001).
- [8] C. Kang, *J. Electroanal. Chem.*, **498**, 51 (2001).
- [9] H. M. Saffarian, R. Srinivasan, D. Chu and S. Gilman, *J. Electroanal. Chem.*, **504**, 217 (2001).
- [10] T. Hyodo, M. Hayashi, N. Miura and N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L266 (1996).
- [11] J. Maruyama and I. Abe, *J. Electroanal. Chem.*, **527**, 65 (2002).
- [12] T. Kuwana, M. Fujihira, K. Sunakawa and T. Osa, *J. Electroanal. Chem.*, **88**, 299 (1978).
- [13] P. A. Forshey, T. Kuwana, N. Kobayashi and T. Osa, *A. C. S. Advan. Chem.*, **201**, 601 (1982).
- [14] P. A. Forshey and T. Kuwana, *Inorg. Chem.*, **22**, 699 (1983).
- [15] D. Ozer, R. Harth, U. Mor and Bettelheim, *J. Electroanal. Chem.*, **266**, 109 (1989).
- [16] C. Shi and F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **37**, 1037 (1998).
- [17] J. Zagal, P. Bindra and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **127**, 1506 (1980).
- [18] T. Osaka, K. Naoi, T. Hirabayashi and S. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2717 (1986).
- [19] C. Paliteiro, A. Hamnett and J. B. Goodenough, *J. Electroanal. Chem.*, **239**, 273 (1988).
- [20] J. H. Zagal and G. I. Cárdenas-Jirón, *J. Electroanal. Chem.*, **489**, 96 (2000).
- [21] J. P. Collman, M. Marrocco, P. Denisevich, C. Koval and F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 117 (1979).
- [22] J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval and F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6027 (1980).
- [23] B. Steiger and F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **39**, 4579 (2000).
- [24] A. Bettelheim, B.A. White and R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **217**, 271 (1987).
- [25] S. Dong and T. Kuwana, *Electrochim. Acta*, **33**, 667 (1988).
- [26] O. E. Mouahid, A. Rakotondrainibe, P. Crouigneau, J. M. Leger and G. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **455**, 209 (1998).
- [27] C. M. Melendres and X. Feng, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 811 (1983).
- [28] F. Arifuku, K. Iwatani, K. Ujimoto and H. Kurihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 1661 (1987).
- [29] F. Arifuku, K. Mori, T. Muratani and H. Kurihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1491 (1992).
- [30] F. Arifuku, T. Saeki and H. Kurihara, *Fukuoka Univ. Sci. Rep.*, **23**, 63 (1993).
- [31] E. S. Ribeiro and Y. Gushiken, *Electrochim. Acta*, **44**, 3589 (1999).
- [32] K. A. Macor and T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5601 (1983).
- [33] D. H. O'Keefe and C. H. Barlow, *Bioinorg. Chem.*, **5**, 125 (1975).
- [34] 有福文博、氏本菊次郎、栗原寛人、福岡大学理学集報、**13**, 121 (1983).
- [35] H. M. Wu, R. Olier, N. Jaffrezic-Renault, P. Clechet, A. Nyamsi and C. Martlet, *Electrochim. Acta*, **39**, 327 (1994).
- [36] F. Arifuku and H. Kurihara, *Fukuoka Univ. Sci. Rep.*, **20**, 77 (1990).
- [37] V. G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962.
- [38] N. Kobayashi and T. Osa, *J. Electroanal. Chem.*, **157**, 269 (1983).
- [39] D. Dolphin, B. R. James and H. C. Welborn, "Electrochemical and Spectrochemical Studies of Biological Redox Compounds" ed. by K. M. Kadish, Chap. 23, Am. Chem. Soc., Washinton D. C., 1982.
- [40] E. Yeager, *Electrochim. Acta*, **29**, 1527 (1984).

注

- 1) 化石燃料を従来方式で使用するより、水素を主成分とする混合ガスに改質したのち燃料電池で使用する方がエネルギー転換効率が高くなる。したがって、最近ではこの目的での燃料電池が開発・実用化されている。
- 2) 天然ガス、石油ガス、都市ガスなどを改質して負極に供給する場合、不純物の CO が Pt

触媒の表面に吸着して活性を低下させる。これを防ぐために、Pt-Ru 合金が用いられている。また、正極では Pt の使用量を抑えるため、Pt-Fe や Pt-Ni などの合金が開発中である。

- 3) 水溶液中における $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$ の標準電極電位は +1.229 V であるが、酸素過電圧のためグラッシーカーボン電極では -0.5 V 程度になる。