



強磁場による導電性ポリマーの機能制御と修飾電極への応用

課題番号：13650876

平成13年度～平成15年度科学研究費補助金
(基盤研究(C)(2))
研究成果報告書

平成16年3月

研究代表者 茂木 巖
(東北大学金属材料研究所・助手)

緒言

近年液体ヘリウムを必要としない超伝導マグネットが開発され、強磁場を材料・反応プロセスへ応用する動きが急速に拡がりつつある。しかし化学反応制御に磁場を用いる手法は、ラジカルペア反応や磁気流体力学効果などの特殊な場合を除き、ほとんど確立されていないのが現状である。我々はこのテーマに新しい手法を用いて挑戦してきた。その手法とは、機能性材料の合成過程に強磁場を印加し、磁場により材料の形態や機能を制御する。そのようにして制御された材料を、電極や触媒などに用いることにより、化学反応を制御するというものである。これを具体的に実現するために本研究では、反磁性の磁場配向が期待できる導電性ポリマーを磁場を印加しながら電解重合（磁気電解重合）を行い、その電解重合膜を修飾電極に用いることにより、電気化学反応を制御することを目的とした。

研究組織

研究代表者： 茂木 巖（東北大学金属材料研究所助手）

交付決定額（配分額）

平成 13 年度	900	千円
平成 14 年度	800	千円
平成 15 年度	700	千円
総計	2,400	千円

研究成果概要

我々はこれまで、代表的な導電性ポリマーのひとつであるポリピロール(PPy)の電解重合を磁場中で行うこと(磁気電解重合)を試み、得られた膜のモルフォロジーや電気化学特性などを調べてきた。その結果、磁気電解重合が膜のドーブ・脱ドーブ過程を大きく変えることがわかり、磁気電解重合による新たな機能制御の可能性が見出された。本研究では、そのような磁気電解重合膜を修飾電極として用いて特異な電極挙動を観察することに成功した。

- 1) 磁気電解重合により膜のメディエーター反応を制御する-----キノン|ヒドロキノンの電極反応は、その酸化還元電位がポリピロール膜 PPy/SO₄ の酸化還元電位に近いために、膜のレドックス応答が電極反応を左右する。PPy/SO₄ 膜は磁気電解重合法で作製すると良好なレドックス応答を示し、その結果、キノン|ヒドロキノンの酸化還元反応もスムーズに進行することわかった。
- 2) 磁気電解重合により水素発生反応を制御する----- p-トルエンスルホン酸イオンをドーブしたポリピロール (PPy/TsO) の 0T-膜および磁気電解重合膜上でのプロトンの還元を調べた。0T-膜では -0.3 ~ -0.4 V に還元波が観察される。重合時の磁場がファラデー電流に平行な場合、磁気電解重合膜では、還元波の立ち上がり鈍くなり、プロトンの還元反応が起こりにくくなる。この変化は重合時の磁場がファラデー電流に垂直なときには観察されていない。プロトンの還元波の挙動は電極表面の分子配向に強く依存することはよく知られており、磁気電解重合によりポリピロール分子の磁場配向が変化したことに起因していると考えられる。
- 3) 膜内レドックス反応を制御する----- Fe(CN)₆³⁻/ Fe(CN)₆⁴⁻のレドックス系を取り込んだポリピロール膜を磁気電解重合で作製すると、レドックス電位が大きく-0.5V も負にシフトすることが確認された。これは膜のドーブ・脱ドーブ挙動の変化に起因している。
- 4) PPy/TsO の磁気電解重合膜はサイズの大きなカチオンが溶液中に存在すると特異吸着を起こしレドックス応答が消失してしまう。これは膜が不活性化したのではなく、本来還元されて絶縁体になるような負の電位でも、膜は酸化状態にあり導電性を保った特異な状態になっている。これを電極として用いると、水素発生も起こりにくい電位窓の広い電極として使用することができる。さらに、このレドックス応答の消失はグルタミン酸やアスパラギン酸などでも起こることが確認され、光学活性な分子の吸着による不斉界面の作製など、より機能性の高い反応場の設計へと応用が期待される。

研究発表

[1] 学会誌等

- 1) I. Mogi, K. Watanabe, and M. Motokawa. Cation Effects on Magneto electropolymerized Polypyrrole. *J. Electroanal. Chem.* 507(2001): 198-201
- 2) I. Mogi, K. Watanabe, and M. Motokawa. Control of Electrochemical Reactions by a Magneto electropolymerized Electrode. *Physica B* 294-295 (2001): 479-481.
- 3) 茂木 巖. 強磁場による磁気電気化学の新しい展開. *Rev. Polarography* 47 (2001): 3-16.
- 4) A. Konno, I. Mogi, and K. Watanabe. Effect of Strong Magnetic Fields on the Photocurrent of a poly(N-methylpyrrole) Modified Electrode. *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 202-205.
- 5) 茂木 巖. 導電性ポリマーの磁気電解重合と修飾電極への応用. *Chemical Sensors* 18 (2002): 142-152.
- 6) I. Mogi and K. Watanabe, Magneto electropolymerization Effects on Redox Behavior of Ferricyanide Incorporated in Polypyrrole Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) L1397-L1399.

[2] 出版物

- 1) I. Mogi, K. Watanabe, and M. Motokawa. Magneto electrochemistry with a Conducting Polymer. *Materials Science in Static High Magnetic Fields*, Eds. K. Watanabe and M. Motokawa, Springer, Berlin, (2002):301-311.
- 2) 茂木 巖. 磁場による構造制御---導電性高分子. 磁気科学, 尾関寿美男他編集, アイピーシー (2002) 160-166.

[3] 口頭発表

国際会議

- 1) I. Mogi, Similarity in Pattern Formation between Magneto electrolysis and Bacterial Colonies, Workshop on Magnetism and Electrochemistry (Connemala, Ireland, 2001)
- 2) I. Mogi, Electropolymerization of a conducting polymer, Workshop on Magnetism and Electrochemistry (Connemala, Ireland, 2001)
- 3) I. Mogi, K. Watanabe and M. Motokawa, Magnetic Field Effects on Electropolymerization, The 7th International Symposium on Magnetic Field and Spin Effects in Chemistry and Related Phenomena (Tokyo, Japan, 2001)
- 4) I. Mogi, Magneto electropolymerization of Pyrrole and Its Application to a Modified Electrode, The 3rd International Conference on Application of Conducting Polymers,

(Mishima, Japan, 2001)

- 5) I. Mogi, K. Watanabe and M. Motokawa, Magneto-electropolymerized Polypyrrole Film Electrodes, The Electrochemical Society 203rd Meeting, (Paris, France, 2003)

国内会議

- 1) 磁気電解重合を利用した膜内レドックス反応の制御, 第6回新磁気科学研究会, 2002年11月 つくば
- 2) 導電性ポリマーの磁気電解重合と修飾電極への応用, 分子研研究会「磁気科学の新展開」, 2002年12月 岡崎
- 3) 磁気電解重合ポリピロール膜の特異な電極特性, 電気化学会第69回大会, 2002年4月 仙台
- 4) 磁気電解重合ポリピロール膜の特異な電極特性, 第26回エレクトロオーガニックケミストリー討論会, 2002年6月 岡山
- 5) 磁気電解重合ポリピロール膜の特異なレドックス挙動, 電気化学会秋期大会, 2002年9月 厚木
- 6) 磁気電解重合ポリピロール膜の特異な電極特性 II, 第27回エレクトロオーガニックケミストリー討論会, 2003年6月 札幌
- 7) 磁気電解重合ポリピロール膜の特異な電極特性, 応用物理学会春期講演会, 2004年3月, 八王子

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録しておりません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。