

高分子電極複合薄膜の機能発現に関する研究

Studies on function-generation of hybrid polymer films as electrodes

代表研究者	東京農工大学工学部助教授 Assoc. Prof., Dept. of Appl. Chem. for Resources, Tokyo Univ. of Agri. & Tech. Noboru OYAMA	小山 昇
協同研究者	東京工業大学大学院総合理工学研究科教授 Prof., Dept. of Electronic Chem, Tokyo Inst. of Tech. Hiroaki MATSUDA	松田 博明
	東京農工大学工学部助手 Assist. Prof., Dept. of Appl. Chem. for Resources, Tokyo Univ. of Agri. & Tech. Takeo OHSAKA	大坂 武男

The main results of the researches supported by the grant for the fiscal years, 1984-1986, are summarized as follows:

1. Charge-transfer reactions at polymer film-coated electrodes.

A "heterogeneous" electron-transfer process of $W(CN)_8^{4-/3-}$ and $IrCl_6^{3-/2-}$ redox couples, which were incorporated electrostatically into the protonated poly(4-vinylpyridine) (PVP) film, at basal-plane pyrolytic graphite (BPG) electrode/PVP film interfaces, was examined by normal pulse voltametry (NPV). The relevant kinetic parameters (*i.e.*, the standard rate constant, k_{el}^0 , and the anodic transfer coefficient, α) of the electrode reaction and the apparent diffusion coefficients, D_{app} , for the "homogenous" charge transport within the film were determined at various molar ratios of the incorporated electroactive species to the pyridine group of the PVP film, Γ_M/Γ_{PVP} . With the $IrCl_6^{3-/2-}$ system, both k_{el}^0 and D_{app} were dependent on Γ_M/Γ_{PVP} and decreased with increasing Γ_M/Γ_{PVP} . With the $W(CN)_8^{4-/3-}$ system, on the other hand, both k_{el}^0 and D_{app} were independent of Γ_M/Γ_{PVP} . The dependence of D_{app} and the diffusion coefficients of $IrCl_6^{2-}$ and $W(CN)_8^{3-}$ in solutions (D_{soln}) upon temperature was also examined. The temperature dependence of D_{app} and D_{soln} was of the Arrhenius type and thus the relevant activation parameters of the homogeneous charge transport within the films and of the physical diffusion of $IrCl_6^{2-}$ and $W(CN)_8^{3-}$ in solutions were evaluated.

A "heterogeneous" electron-transfer process of $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ redox couple, which was confined electrostatically to the protonated PVP film, at BPG electrode/PVP film interfaces and a "homogeneous" charge-transport process within the PVP film were examined by alternating current (ac) impedance method. The obtained impedance loci were found to correspond to those expected for the electrochemical impedance expressed by "Randles's equivalent circuit."

A heterogeneous electron-transfer process of $[Os(bpy)_3]^{2+/3+}$ (bpy: 2,2'-bipyridine) and [(trimethylammonio)methyl] ferrocene/ferricinium ($TAF^{+/2+}$) redox couples, which were confined in perfluoro polycarboxylate and polysulfonate polyelectrolyte coatings on BPG electrodes, at the electrode/film interfaces as well as a homogeneous charge-transport process within the coating films were examined by means of potential-step chronoamperometry (PSCA) and chronocoulometry (PSCC), NPV and ac impedance measurements. The relevant kinetic parameters (*i.e.*, k_{el}^0 , and D_{app}) were determined at various concentrations of the redox species in the films at various pH's. The temperature dependences of D_{app} and the formal potentials of the $[Os(bpy)_3]^{2+/3+}$ and $TAF^{+/2+}$ couples confined in the films were also examined, and the relevant activation parameters for the heterogeneous electron-transfer and homogeneous charge-transport processes and the reaction entropies of these redox couples were evaluated.

The influence of supporting electrolytes upon the "heterogeneous" electron-transfer rate of the $MV^{2+/+}$ redox couple (NV^{2+} and MV^{+} are dication and monocation of viologen site, respectively, in polymer coatings) as poly(styrene-co-chloromethylated styrene) pendant viologen (PMV), PMV-Nafion complex (PMV-Nafion) and PMV-poly(*p*-styrenesulfonate) complex (PMV-PSS), which were attached to BPG electrodes, as well as upon the "homogeneous" charge-transport rate within these polymer films was examined by NPV. The values of k_{el}° and α changed with the supporting electrolytes used. The values of D_{app} also changed with the supporting electrolytes.

Charge-transfer reactions in PMVs with various loadings (x : 3–34%) of viologen site coated on BPG electrodes and at electrode/PMV film interfaces were examined by cyclic voltammetry (CV) and NPV. As x was increased from 9 to 34% which correspond to the concentrations ($C_{MV^{2+}}$) of electroactive viologen site from 6.7×10^{-5} to 3.3×10^{-4} mol cm^{-3} , D_{app} increased from 2.5×10^{-11} to 3.9×10^{-10} $cm^2 s^{-1}$, k_{el}° from 3.0×10^{-5} to 8.9×10^{-5} $cm s^{-1}$, and α_c was independent of $C_{MV^{2+}}$ (0.42 ± 0.04). The finding of the almost linear dependence of D_{app} on $C_{MV^{2+}}$ suggests the significant contribution of electron self-exchange between viologen redox couples confined in the polymer chain to the overall charge-transport in the PMV films.

The temperature dependences of k_{el}° and D_{app} have been studied. The relevant activation parameters (*i.e.*, the enthalpy ($\Delta H_{diffusion}^{\ddagger}$), entropy ($\Delta S_{diffusion}^{\ddagger}$) and free energy ($\Delta G_{diffusion}^{\ddagger}$) of activation for the diffusional charge-transport processes within the PMV films, and the enthalpy ($(\Delta H^{\circ \ddagger})_{real}$, $(\Delta H^{\circ \ddagger})_{ideal}$) and entropy ($(\Delta S^{\circ \ddagger})_{real}$, $(\Delta S^{\circ \ddagger})_{ideal}$) of activation for the heterogeneous electron-transfer reactions at the electrode/PMV film interfaces) have been evaluated. It was found that there are linear relationships between $\Delta H_{diffusion}^{\ddagger}$ and $\Delta S_{diffusion}^{\ddagger}$, and between $(\Delta H^{\circ \ddagger})_{ideal}$ (or $(\Delta H^{\circ \ddagger})_{real}$) and $(\Delta S^{\circ \ddagger})_{ideal}$ (or $(\Delta S^{\circ \ddagger})_{real}$) for the series of PMVs used, and in both cases the isokinetic temperatures are almost the same (*ca.* $-63^{\circ}C$). Thus the heterogeneous electron-transfer and homogeneous charge-transport rates at the PMV film-coated electrodes were found to be governed more entropically than enthalpically at room temperature.

A kinetic examination of the charge-transport processes (*i.e.*, (i) heterogeneous electron-transfer process at electrode/film interfaces and (ii) homogeneous charge-transport process within films) at electroactive electropolymerized film-coated electrodes was conducted by NPV. The films employed were those of poly(*o*-phenylenediamine), poly(*N*-methylaniline) and poly(*N*-ethyl-aniline), which were prepared on electrodes as coating films by electrooxidative polymerization of the corresponding monomers in an acidic solution. It was found that process (i) obeys the conventional Butler-Volmer equation and that process (ii) can be treated as a Fickian diffusion process. In addition, the kinetic parameters characterizing processes (i) and (ii) (*i.e.*, k_{el}° , α and D_{app}) were estimated: $D_{app} = ca. (1-4) \times 10^{-8}$ $cm^2 s^{-1}$, $k_{el}^{\circ} = ca. (4-6) \times 10^{-4}$ $cm s^{-1}$, α_a (for anodic process) = 0.83–0.86 and α_c (for cathodic process) = 0.13–0.23.

Photoelectrochemical reaction of the $Fe(CN)_6^{2-}$ complex ($PVP[Fe(CN)_6^{2-}]_n$) coordinated to the unprotonated PVP film on BPG electrode was examined in an aqueous solution. It was found that the BPG electrode with the $PVP[Fe(CN)_6^{2-}]_n$ generates the long-time response of the photocurrents under irradiation of visible light.

2. Preparation, characterization, functions and applications of electropolymerized film-coated electrodes.

Films resulting from electrooxidative polymerization of various aniline derivatives (*N*-methyl-, *N*-ethyl-, 2,5-dimethyl- and 2,6-dimethylanilines) on a Pt electrode in an acidic aqueous solution revealed reversible redox response in an aqueous supporting electrolyte solution and thus were found to be electroactive. Their analysis by IR spectroscopy suggests that films were organic polymers possessing the 1,4-disubstituted benzene structures as unit structures and were formed by a coupling of the phenyl nuclei at 1- and 4-positions with respect to the amino group. Contrary to the films prepared in an acidic solution, the films prepared by electrooxidative polymerization of those aniline derivatives on the Pt electrode in a basic aqueous solution were electroinactive. From their IR spectroscopy, these films were considered to possess the 1,3-disubstituted benzene structure.

The polymer films, which were prepared by electrochemical polymerization of *o*-phenylenediamine and *N*-methylaniline on BPG electrodes in an acidic solution, showed reversible, well-defined redox responses in aqueous solutions containing only supporting electrolyte, and thus

these films were electroactive. The proportionality relationship between the thickness of poly(*o*-phenylenediamine) film, prepared by cycling the potential sweep, and the surface concentration of redox active site was found. Poly(*o*-phenylenediamine) and poly(*N*-methylaniline) films could catalyze the reduction or oxidation or both of dissolved substrates. Electrodes coated with these films revealed the selectivity for the redox reaction of substrates and possessed the property of "redox diode".

The electrochemical and spectroscopic identification of the structure of the electroactive polymer poly(*o*-phenylenediamine) (PPD), which is prepared on electrode surfaces as a thin coating film by electropolymerization of *o*-phenylenediamine in an acidic aqueous solution, was carried out. It was found that the PPD is a ladder polymer with phenazine rings.

The electropolymerization of 1-pyrenamine (PA) in an acetonitrile solution led to the polymeric film formation on electrode surfaces. The chemical, spectroscopic, electrical and electrochemical characterization of the resulting poly(1-pyrenamine) (PPA) films was carried out. The conductivities of the PPA films in the dry state at 300 K were in the range $10^{-11} \sim 10^{-1}$ S cm⁻¹. The PPA film was electroactive in an aqueous solution as well as in a non-aqueous solution.

Electron-transfer mediation and catalysis of electroactive polyaniline(PA)-coated BPG electrodes for the oxidation or reduction of solution-phase redox species (*i.e.*, Fe³⁺, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻ and [W(CN)₈]⁴⁻) were examined by CV, NPV and hydrodynamic voltammetry using rotating disk electrodes. The electrode reaction of Fe^{3+/2+} couple at PA-coated BPG electrode was found to be much faster than that at uncoated BPG electrode, reflecting the fact that the standard rate constant of the electrode reaction of PA film on BPG electrode is about ten times larger than that of Fe^{3+/2+} couple at uncoated BPG electrode.

Polymer films with quaternary ammonium groups as permanently charged positive sites in the polymeric backbone were prepared on BPG electrode surfaces in acidic aqueous solutions by electrochemically-initiated polymerization of *N,N*-dialkyl substituted aniline derivatives (*i.e.*, *N,N*-dimethylaniline, *N,N*-diethylaniline, *N*-methyl-*N*-ethylaniline and *N,N*-dibutylaniline). The properties of these cationic films as anion-exchangers were examined on the basis of experiments on the electrostatic incorporation of some multiply-charged redox species in solutions into these films deposited on electrodes.

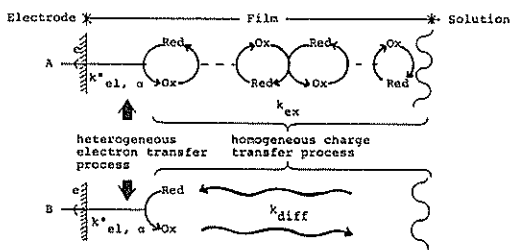
The electropolymerization of *N,N*-dimethylaniline (DMA) was carried out in an aqueous CF₃COONa solution (pH 1.0) containing DMA in the presence of tris(bathophenanthroline disulfonate) ion(II), Fe(bphen)₃⁴⁻. Poly(*N,N*-dimethylaniline) (PDMA) film that is ionene polymer was formed on electrode surfaces and at the same time Fe(bphen)₃⁴⁻ ions were stably confined in the formed PDMA film by electrostatic interaction between Fe(bphen)₃⁴⁻ ions and the positively-charged quaternary ammonium sites of the PDMA film. The PDMA-Fe(bphen)₃^{4-/3-} film thus prepared displayed the well-defined reversible electroactivity and electrochromic properties which are ascribable to those of the Fe(bphen)₃^{4-/3-} couple confined in the film. The color of the PDMA-Fe(bphen)₃⁴⁻ film is red and the PDMA-Fe(bphen)₃³⁻ film is colorless.

An electrochemical study of fused pyrroles, *i.e.*, 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole (PP), 3,6-di-*t*-butyl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole (BPP) and dimethyl 1,4-dihydro-3,6-di-*t*-butyl-pyrrolo[3,2-*b*]pyrrole-1,4-dicarboxylate (BMPP), was carried out. PP could be polymerized electrochemically on electrodes, while BPP and BMPP could not be electropolymerized. The polymeric film (PPP) prepared from PP was electroactive in both acetonitrile and aqueous solutions. The morphology of PPP films was found to depend on the supporting electrolytes used. The conductivity of the film was 5×10^{-5} S cm⁻¹.

研究目的

新しい分野の仕事を遂行するに当たって、特殊な機能を有する材料の果たす役割は極めて大きく、一つの技術障壁を超えるために材料の高機能

化は極めて重要な要素の一つであるといえる。有機系材料としての高分子錯体膜は触媒、電気伝導および選択分離などの機能において実現性の高いものとして注目を浴びており、このような高分子



Scheme 1. Schematic Depiction of Charge-Transfer Processes on Electrodes Coated with Polymers Containing Electroactive Species^a

^a k_{el}^0 and α are the standard rate constant and the anodic transfer coefficient, respectively, of the heterogeneous electron-transfer process. k_{ex} and k_{diff} are the rate constants of the electron self-exchange reaction between redox couples and of the physical diffusion of electroactive species, respectively, in a polymer domain.

化合物と無機系材料である電極とを一体化した高分子電極複合薄膜は、ハイブリッド化材料へのアプローチの一手段として大きな発展が期待できる。

本研究は、従来の電極表面を高分子化合物で三次元的に“化学修飾”し、新しい特殊な機能を有する電極複合材料（新しい電極触媒材料、半導体電極表面の腐食・溶解の防止材料、光電変換素子材料、導電性高分子材料、エレクトロクロミック材料、選択的分離機能をもつ薄膜材料など）を開発し、これらの機能を定量的に評価することを目的としている。

研究成果

1. 種々の高分子薄膜被覆電極における電荷移動反応の評価

1.1 カチオン性高分子電解質膜/アニオン性金属錯体系

1.1.1 プロトン付加したポリ(4-ビニルピリジン)膜/多価アニオン性金属錯体系の電極反応のノーマルパルスボルタンメトリーによる評価

高分子配位子化合物であるポリ(4-ビニルピリジン) (PVP) で BPG (basal-plane pyrolytic graphite) 電極の表面を被覆し高分子被覆膜電極

を作製した。PVP は酸性水溶液中でピリジンサイトがプロトン付加し、いわゆるカチオン性高分子電解質膜となる。そこで、この膜中に多価アニオン性レドックス錯体 ($W(CN)_8^{4-/3+}$, $IrCl_6^{3-/2-}$, $Mo(CN)_8^{4-/3-}$, $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ など) を静電的相互作用により集積・固定し、酸化還元型高分子被覆膜電極 (プロトン付加 PVP 膜/多価アニオン性レドックス錯体電極) を作製した。

新しい電極触媒材料、光電変換素子材料などのような新しい機能をもつ複合電極材料を設計し生み出すための基本因子を把握するために、上述のようにして作製した酸化還元型高分子被覆膜電極における電子移動反応の各素過程を明らかにし、さらに全体の電子移動反応機構の定量的検討を行った。この場合に考慮しなければならない主な電子(荷)移動過程は、(i) 電極と高分子膜内レドックス化学種との間の不均一電子移動反応 (いわゆる電極反応) および (ii) 高分子膜内での均一電子移動反応である (Scheme 1)。ここで、A の場合は膜中のレドックス対間の電子交換反応が速く、電極表面で還元されて生成した Red と Ox との間の電子交換反応が起こり、さらに次々と Ox と Red との間で自己電子交換反応が進んでいく。他方、B の場合にはこのような電子交換反応は事実上起こらず、Ox 自身が膜中を物理的に拡散してきて電極表面に到達し還元される。両方の場合とも、電子移動に伴う対イオンの拡散 (電気中性の原理を保つため)、溶媒分子の拡散あるいは高分子セグメントの動きを伴っていると考えられる。我々は、これらの不均一および均一電子移動反応を特徴づける速度論的パラメータ (標準電極反応速度定数 (k_{el}^0), 移動係数 (α) および膜内の電子移動反応に対する見掛けの拡散係数 (D_{app}) の測定に、ノーマルパルスボルタンメトリー (NPV) を初めて適用し、これらの速度論的パラメータの決定のみならず、以下に述べるような多くの新しい事実を明らかにした。

D_{app} の値は溶液中での相当するレドックス化学種の拡散係数 (D_{soln}) の $1/10 \sim 1/100$ である。 D_{app} の膜内レドックス種の濃度 (Γ_M) に対する依存性は、レドックス種によって異なることがわ

Table 1. Activation parameters for charge transport in PVP coatings and solutions containing IrCl_6^{3-} or $\text{W}(\text{CN})_6^{4-}$.

Redox species	E_{act} (kcal mol ⁻¹)	log ($D_0/(\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$)	ΔH^\ddagger (kcal mol ⁻¹)	$\lambda \{\exp(\Delta S^\ddagger/R)\}^{1/2}$ ^b (Å)	ΔS^\ddagger (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
$\text{W}(\text{CN})_6^{4-}$ ^c	5.4 ± 1.0	-0.13	4.8 ± 1.0	21	12 ^h 2.9 ⁱ
$\text{W}(\text{CN})_6^{4-}$ ^d	7.3 ± 0.7	-2.64	6.7 ± 0.7	1.2	0.61 ^h -8.5 ⁱ
IrCl_6^{2-} ^{c,g}	5.9 ± 0.5	-0.58	5.3 ± 0.5	13	10 ^h 0.88 ⁱ
IrCl_6^{3-} ^e	7.5 ± 0.5	-0.63	6.9 ± 0.5	11	9.8 ^h 0.65 ⁱ
IrCl_6^{3-} ^f	7.8 ± 0.5	-1.82	7.2 ± 0.5	2.9	4.3 ^h -4.8 ⁱ

^a Supporting electrolyte: 0.2 M $\text{CF}_3\text{COONa}-\text{CF}_3\text{COOH}$ (pH 1.5).

^b Calculated by using $D_{\text{app}}=D_0 \exp(-E_{\text{act}}/RT)$ and $D_0=e\lambda^2(kT/h) \exp(\Delta S^\ddagger/R)$ (E_{act} : experimental energy of activation, e : base of natural logarithm, k : Boltzman constant, h : Planck constant, λ : average distance between equilibrium positions in diffusion process, R : gas constant, T : absolute temperature, ΔS^\ddagger : activation entropy, activation enthalpy (ΔH^\ddagger)= $E_{\text{act}}-RT$) at 298K.

^c In solutions.

^d In coatings, molar ratio of the incorporated electroactive species to the pyridine group of PVP film ($\Gamma_M/\Gamma_{\text{PVP}}$)=0.034.

^e In coatings, $\Gamma_M/\Gamma_{\text{PVP}}$ =0.0071.

^f In coatings, $\Gamma_M/\Gamma_{\text{PVP}}$ =0.074.

^g Adsorption of IrCl_6^{2-} to BPG electrode was observed especially at low temperature.

^h Calculated by assuming $\lambda=1\text{Å}$ (at 298K).

ⁱ Calculated by assuming $\lambda=10\text{Å}$ (at 298K).

かった。たとえば、 $\text{IrCl}_6^{3-/2-}$ -PVP系では Γ_M の増加とともに、 D_{app} は減少し、 Γ_M が 10 倍増加すると D_{app} は約 1/100 に減少することがわかった (Fig. 1)。これは、 Γ_M の増加につれて、プロトン付加したピリジンサイトと多価アニオンレドックス化学種との間の“静電的相互作用”による膜の cross-linking の程度が増加し、レドックス種自身の拡散あるいは電子交換反応に伴う対イオンの拡散がしにくくなるためと考えられる。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ -PVP系および $\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ -PVP系についても同様の結果が得られた。他方、 $\text{W}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ -PVP系の場合には、 D_{app} は Γ_M にほとんど無関係であった。 D_{app} の温度依存性はアレニウスタイプであり、この温度依存性の解析から高分子膜内での電荷移動反応に対する活性化パラメータ (活性化エンタルピー (ΔH^\ddagger) および活性化エントロピー (ΔS^\ddagger)) を決定した (Table 1)。その結果、 $\text{W}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ -PVP系の場合、 D_{app} が D_{soln} に比べて小さいのは、膜中での電荷移動反応における ΔS^\ddagger の減少によること、また $\text{IrCl}_6^{3-/2-}$ -PVP系の場合には ΔH^\ddagger の増加および ΔS^\ddagger の減少の結果により D_{app} が D_{soln} より小さいことがわ

かった。また、静電的相互作用による膜の cross-linking の程度が増加すると ΔS^\ddagger が減少することがわかった。電極/膜界面での不均一電子移動反応の標準速度定数 (k_0^\ddagger) の Γ_M 依存性は D_{app} のそれと類似していることが明らかになった (Fig. 1)。また、移動係数 (α) は両方の系において Γ_M に無関係で、それぞれ一定であった。

1.1.2 プロトン付加したポリ(4-ビニルピリジン)膜/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 系の電極反応の交流インピーダンス法による評価

1.1.1 と同様に作製したプロトン付加 PVP 膜/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 電極における電荷移動反応を交流インピーダンス測定により検討した。その結果、得られた複素インピーダンス軌跡 (Fig. 2) は、近似的には Randles 型の等価回路で表されるそれと同じであることがわかり、(i) の反応の標準速度定数 (k_0^\ddagger) および移動係数 (α)、(ii) の反応に対する見掛けの拡散係数 (D_{app})、二重層容量 (C_{dl}) および溶液抵抗 (R_{soln}) を評価した。

1.1.3 ポリ(*N,N*-ジアルキルアニリン)電解重合膜/多価アニオン性金属錯体系の電極反応

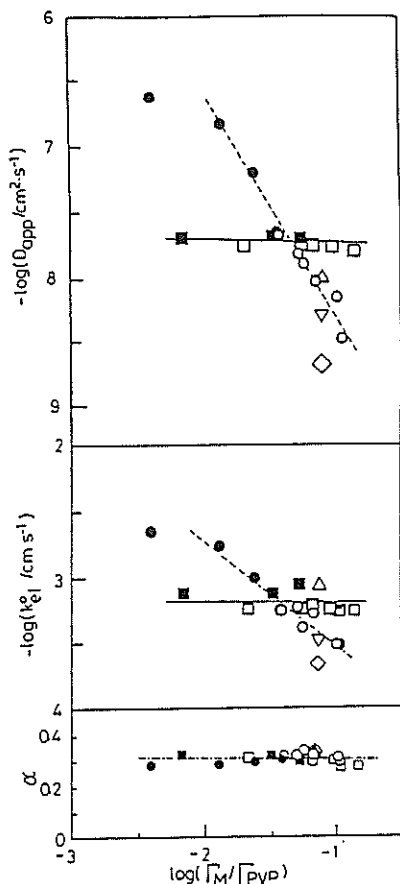


Fig. 1. Plots of the logarithm of D_{app} , k_{cl}^0 and α vs. the logarithm of the molar ratio of incorporated electroactive species of the protonated pyridine group of PVP, I_M/I_{PVP} . Electroactive species incorporated: (○, ●) $IrCl_6^{3-}$, (□, ■) $W(CN)_8^{4-}$, (△) $W(CN)_8^{4-}$ ($\Gamma_{W(CN)_8^{4-}} = 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) in the presence of $IrCl_6^{3-}$ ($\Gamma_{IrCl_6^{3-}} = 2.3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$), (▽) $IrCl_6^{3-}$ ($\Gamma_{IrCl_6^{3-}} = 2.3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) in the presence of $W(CN)_8^{4-}$ ($\Gamma_{W(CN)_8^{4-}} = 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$), (◇) $IrCl_6^{3-}$ ($\Gamma_{IrCl_6^{3-}} = 2.3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$) in the presence of $W(CN)_8^{3-}$ ($\Gamma_{W(CN)_8^{3-}} = 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$). Concentration of pyridine group as PVP, Γ_{PVP} : $5.6 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ (open symbols), $1.12 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2}$ (solid symbols). Supporting electrolyte: 0.2 M $CF_3COONa-CF_3COOH$ (pH=1.5).

N,N-二置換アニリン誘導体 (*N,N*-ジメチルアニリン, *N,N*-ジエチルアニリン, *N*-メチル-*N*-エチルアニリン, *N,N*-ジブチルアニリン) を酸性水溶

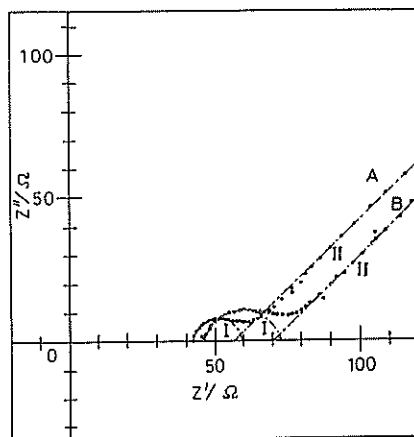


Fig. 2. Typical Cole-Cole plots for the redox reaction of the $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ couple confined to the protonated PVP film on BPG electrodes in a 0.2 M CF_3COONa solution (pH 1.5). In both cases (A and B), the thicknesses of the PVP films were $8.7 \times 10^{-5} \text{ cm}$ and surface concentration (Γ_{PVP}) of the pyridine site of PVP was $5.6 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$. The concentrations (C^0) of $[Fe(CN)_6]^{3-}$ in PVP films were (A) 1.1×10^{-3} and (B) $4.1 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$. The molar ratios of incorporated $[Fe(CN)_6]^{3-}$ to protonated pyridine site of PVP ($\Gamma_{[Fe(CN)_6]^{3-}}/\Gamma_{PVP}$) were (A) 0.17 and (B) 0.069. The dc potentials were set at (A) 0.275 and (B) 0.265 V vs. SSCE which were formal redox potentials in cases A and B. The amplitude of an imposed ac voltage was 5.0 mV.

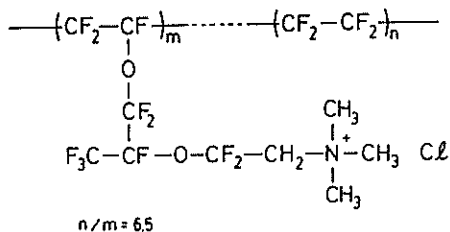


Fig. 3. Structure of the cationic perfluoropolymer (CPFP) used.

液中で電解酸化重合することにより、アイオノン構造を有するポリカチオン性ポリマー薄膜が電極上に生成した (2.2 参照)。この膜は多価アニオンレドックス錯体 ($Fe(CN)_6^{4-/3-}$, $Mo(CN)_6^{4-/3-}$ など) を安定に濃縮固定した。これらの膜被覆電極

Table 2. Kinetic parameters of the heterogeneous electron-transfer process at the electrode/film interfaces and the homogeneous charge-transport process in the films for the reduction process of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ confined in poly(*N,N*-dialkyl substituted aniline) films on BPG electrodes^a

Film	$10^4 c^\circ / \text{mol cm}^{-3}$	$10^9 D_{\text{app}} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$10^5 k^\circ / \text{cm s}^{-1}$	α_{-}^{b}	$k^\circ D_{\text{app}}^{-1/2} / \text{s}^{-1/2}$	Method ^c
PDMA	2.5	1.6 ± 0.3 2.5 ± 0.2	8.9 ± 1.8	0.31 ± 0.02	2.2	NPV PSCA, PSCC
PMEA	2.7	2.8 ± 0.3 5.8 ± 0.4 4.2 ± 0.2	10 ± 5	0.31 ± 0.05	1.9	NPV PSCA PSCC
PDEA	2.3	11 ± 2 20 ± 3 17 ± 2	22 ± 5	0.26 ± 0.02	2.1	NPV PSCA PSCC
PVPH ⁺ ^d	2.5	7.9	44	0.30	5.0	NPV
^e		5000 ^f	150	0.48	0.67 ^g	NPV

^a Supporting electrolyte: 0.2 M $\text{CF}_3\text{COONa}-\text{CF}_3\text{COOH}$ (pH 1.0).

^b Cathodic transfer coefficient.

^c NPV: normal pulse voltammetry; PSCA: potential-step chronoamperometry; PSCC: potential-step chronocoulometry.

^d Coating film: protonated poly(4-vinylpyridine).

^e For the reduction of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ at a bare BPG electrode in 0.2 M $\text{CF}_3\text{COONa}-\text{CF}_3\text{COOH}$ solution (pH 1.0) containing 2 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

^f Diffusion coefficient of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ in the solution, D_{soln} .

^g Value of $k^\circ D_{\text{soln}}^{-1/2}$.

での k_{el}° および D_{app} は膜内に取り込まれるレドックス種の濃度 (C°) の増加とともに減少し、これは膜の静電的 cross-linking および single-file diffusion の効果によると理解された。

1.1.4 カチオン性パーフルオロポリマー膜被覆電極

カチオン性パーフルオロポリマー (CPFP, Fig. 3) 膜 (東ソー(株)) を水-エタノール-2-プロパノール混合溶媒に溶解して CPFP 溶液を調製し、これを用いて CPFP 被覆電極を作製した。この電極は、多価アニオン性錯体を濃縮固定した。CPFP 膜は、(1) 電極表面に強く吸着し、(2) 水溶液中で十分に膨潤し、(3) 水に不溶性であり、(4) イオン交換容量は大きく、(5) 化学的および機械的に安定であり、しかも (6) pH に無関係にアニオン交換特性を有し、新しい electrode modifier として期待できることが明らかになった。

1.2 アニオン性高分子電解質膜/カチオン性金属錯体系

電極上にパーフルオロスルホン酸 (Nafion) 薄膜あるいはパーフルオロカルボン酸 (PFPC) 薄膜

を被覆し、さらにこれらの薄膜中に“静電的”あるいは“疎水的”相互作用によりレドックス活性金属錯体 ($\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ (bpy: 2,2'-ビピリジン) および (トリメチルアンモニオ)メチルフェロセン/フェリシニウム ($\text{TAF}^{+1/2+}$)) を集積・固定し、酸化還元型高分子薄膜被覆電極を作製した (Fig. 4)。pH を増加すると、膜内に濃縮される $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$ の濃度 (C_p°) は増加するが、 TAF^+ のそれはほぼ一定であった。PFPC- $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$ 系では、pH が 2.9 の値より低くなるとカルボン酸基は非解離状態になり PFPC 膜は無荷電状態の膜になる。他方、pH が高くなるとカルボン酸基は解離して膜はカチオン交換膜特性を有するアニオン性高分子電解質膜になる。こうして、pH が高くなると $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$ がより高濃度に濃縮・固定されることになる。これに対して、 TAF^+ の濃縮量は pH にほとんど無関係である。この場合には、膜の疎水性部分と TAF^+ との疎水的な相互作用により TAF^+ が PFPC 膜へ取り込まれていると考えられる。PFPC- $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$ 系では、 D_{app} は pH の増加とともに減少するが、PFPC- TAF^+ では D_{app}

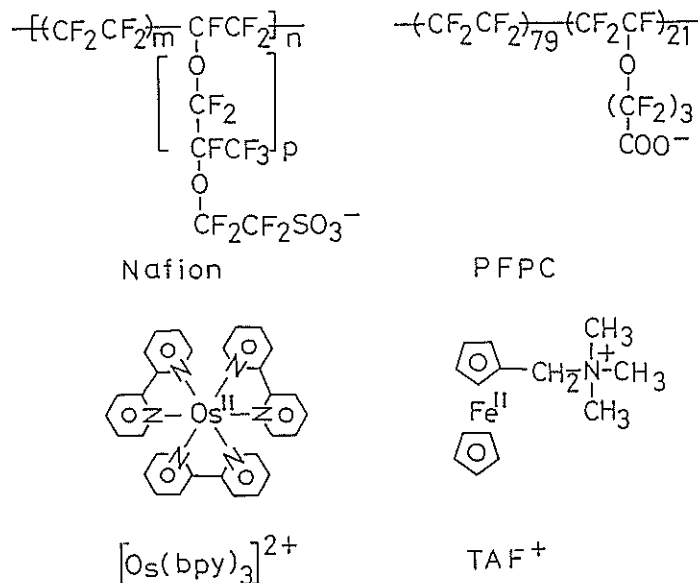


Fig. 4. Structures of the perfluoro polycarboxylate (PFPC) and polysulfonate (Nafion) polyelectrolytes. $[Os(bpy)_3]^{2+}$ and [(trimethylammonio)methyl] ferrocene (TAF⁺).

は pH にほとんど無関係であった。また、Nafion- $Os(bpy)_3^{2+}$ (あるいは TAF⁺) 系および PFPC- $Os(bpy)_3^{2+}$ (あるいは TAF⁺) 系のどの場合にも、膜内に取り込む錯体の濃度が高いほど、 D_{app} および k° は減少することがわかった (Fig. 5)。 D_{app} のこのような減少は、カチオン性高分子電解質膜/アニオン性金属錯体系の場合 (1.1 参照) と同様に、膜の“静電的 (あるいは疎水的) cross-linking” および “single-file diffusion” の効果によると理解された。

1.3 ビオローゲンポリマー系

電極上に被覆したペンダント型ビオローゲンポリマー (PMV) (Fig. 6) 薄膜内での電荷移動反応に対する見掛けの拡散係数 (D_{app}) は、PMV 膜内のビオローゲンサイトの濃度 (C_{MV}^{obs2+}) の増加とともに増加した (Fig. 7)。これは、PMV 膜内の電荷移動過程へのビオローゲンレドックス対間の自己電子交換反応の寄与によることがわかった。このような D_{app} の (C_{MV}^{obs2+}) 依存性は、レドックス化学種の物理的拡散過程へのレドックス対間の自己電子交換反応の寄与に関する Dahms-Ruff モデルで理解され、次のように表される。

$$D_{app} = D_0 + (\pi/4)k_{ex}\delta^2 C_{MV}^{obs2+} \quad (1)$$

ここで、 D_0 は自己電子交換反応がないときのビオローゲンサイトの物理的な拡散係数、 k_{ex} はビオローゲンサイト間の電子交換反応速度定数、そして δ は電子交換反応が起こるときのビオローゲンサイト間の距離を示す。 δ を 10 Å とすると k_{ex} は $(0.4 \sim 2) \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$ と見積ることができた。 k_{el}° は C_{MV}^{obs2+} の増加とともに増加し、また、 α_c は C_{MV}^{obs2+} に無関係であることがわかった。

さらに、PMV/ナフィオン、PMV/ポリ(*p*-スチレンスルホン酸) (PSS)、*N,N'*-ジメチル-4,4'-ビピリジニウム/ナフィオンおよびポリ(キシリルビオローゲン)/PSS ポリマーコンプレックス膜被覆電極での電子移動反応についても、上述と同様に NPV によりその定量的評価を行なった。

PMV 薄膜被覆電極における電極反応の熱力学的パラメータを評価するために、“non-isothermal electrochemical cell” を用いて、 k_{el}° 、 D_{app} および式量酸化還元電位 (E°') の温度 (T) 依存性を調べた。 E°' vs. T プロットは直線であり、この勾配から反応エントロピー (ΔS_r°) を求めた。 $x=13, 15$ および 34% の PMV において ΔS_r° は

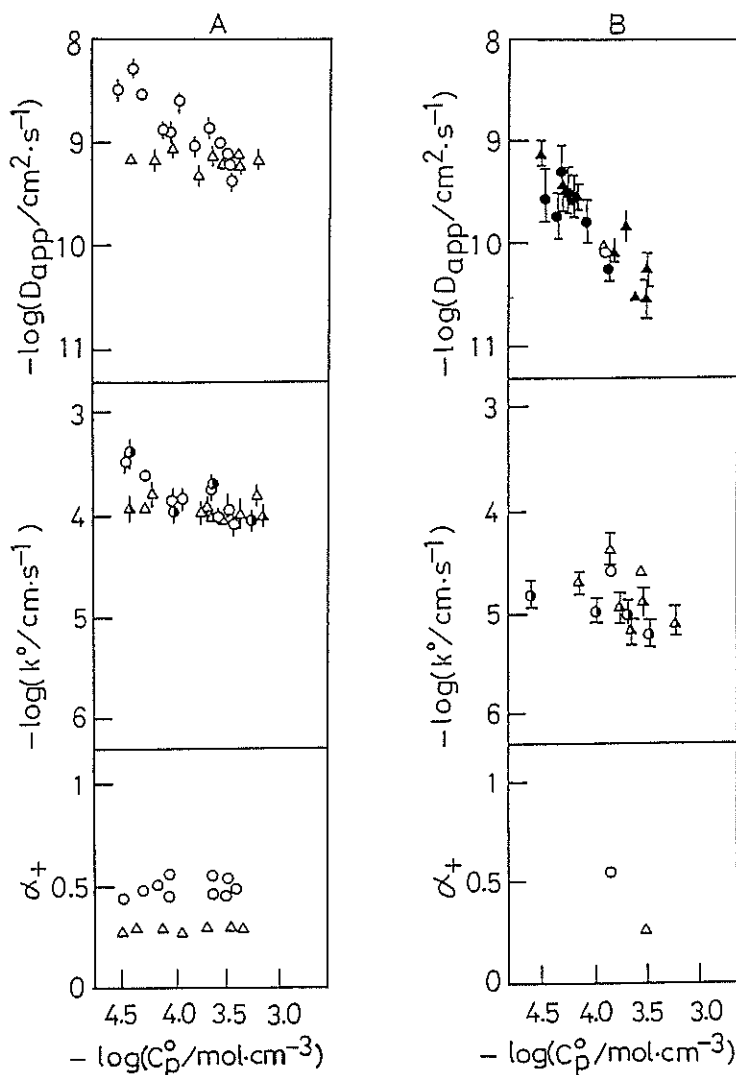


Fig. 5. Dependences of D_{app} , k^0 and α_+ on C_p^0 . Coating films: (A) Nafion (thickness: 4.3×10^{-5} cm), (B) PFPC (thickness: 2.1×10^{-5} cm). Supporting electrolyte: 0.2 M CF_3COONa + 0.1 M CH_3COONa/CH_3COOH (pH. 5.5). (O, Δ , \bullet): $[Os(bpy)_3]^{2+}$, (Δ , \blacktriangle , \blacktriangle): TAF^+ . Methods used for the measurements: (\bullet , \blacktriangle) potential-step chronoamperometry and chronocoulometry; (\bullet , \blacktriangle) ac impedance method; (O, Δ) normal pulse voltammetry.

$5.0 \pm 0.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ であった。 ΔS_{rc}° の正の値は、ピオローゲンサイトのまわりの溶媒の配向の程度が、モノカチオンラジカル($MV^{\cdot+}$)状態よりもジカチオン(MV^{2+})状態においてより大きいことによると理解された。 $\ln k_{ei}^{\circ}$ vs. T^{-1} および $\ln D_{app}$ vs. T^{-1} のプロットは、調べた温度範囲(5 ~ 45°C)では直線になり、いわゆるアーレニウス

タイプの挙動を示した。この場合の isokinetic temperature は、両過程とも約 -63°C であり、常温ではエントロピー支配になっていることが明らかになった。

1.4 電気化学的に活性な電解重合膜系

電解酸化重合により作製した電気化学的に活性な薄膜被覆電極 (ポリ(*N*-メチルアニリン)

(PMA), ポリ(*N*-エチルアニリン) (PEA), ポリ(オフェニレンジアミン) (PPD), ポリ(1-ピレナミン) (PPA), ポリアニリン (PA) などの薄膜被覆電極) の電気化学的キャラクタリゼーションのために,

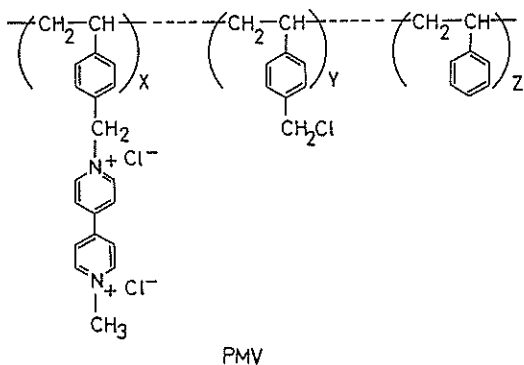


Fig. 6. Structure of poly(styrene-co-chloromethylated styrene) pendant viologens (PMV).

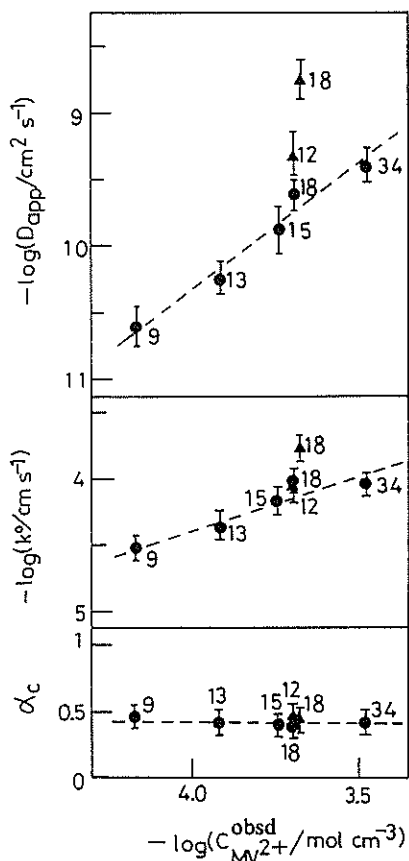


Fig. 7. Dependences of D_{app} , k^0 and α_c on $C_{MV^{2+}}^{obsd}$. The amount of each of PMV's coated on electrodes was kept constant ($2.9 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2}$). The fraction of styrene group in PMV's (z): (●) 59%, (▲) 50%. Supporting electrolyte: 0.2 M KCl (pH 3.0). The percent loadings of viologen site in PMV's (x) are indicated on each symbol. Widths of error bars indicate uncertainties in the measurements of D_{app} , k^0 and α_c .

各種電気化学的パルス測定法を用いた。Scheme 1 の (i) および (ii) の過程を特徴づける速度論的パラメータ (標準電極反応速度定数 (k_{ei}^0), 移動係数 (α) および膜内の電荷移動反応に対する見掛けの拡散係数 D_{app}) を評価した (Table 3)。 D_{app} および k_{ei}^0 は測定溶液の pH, 支持電解質などに依存した。さらに, これらの膜の乾燥状態での電導度 (σ) は膜の種類に依存し, 298K で $10^{-11} \sim 10^{-15} \text{ S cm}^{-1}$ の値であり, D_{app} と σ との間には相関性があることがわかった。

1.5 高分子金属錯体系

BPG 電極上に被覆した PVP 膜のピリジン基に $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ を配位結合させることによって作製し

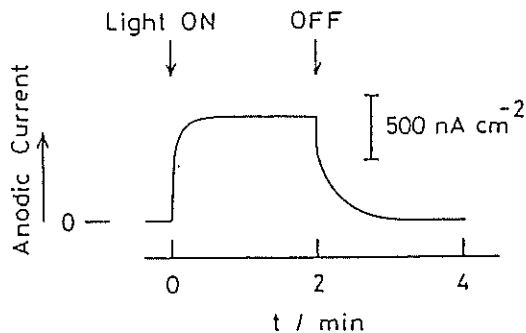


Fig. 8. Photocurrent responses to ON and OFF of irradiation on the PVP $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_n^{4-}$ -coated BPG electrode in 0.2 M CF_3COONa solution adjusted to pH 3.0 at the electrode potential of 0.80V vs. SSCE. $\Gamma_{PVP} = 5.6 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}$ and $\Gamma_{\text{Fe}(\text{CN})_6} = 6.8 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$. Photocurrents were measured as the difference between the total current and its residual current measured with an uncoated BPG electrode at the same potential. Intensity of the visible light (400–800 nm) through UV and IR cut-off filters is 140 mW cm^{-2} .

Table 3. Kinetic parameters for the electrode reaction of electropolymerized films^a

Film	$10^3 c / \text{mol cm}^{-3}$ ^b	$10^8 D_{\text{app}}^a (D_{\text{app}}^c / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$E_{1/2}^i / \text{V vs. SSCE}^c$	$10^4 k_{\text{et}}^c / \text{cm s}^{-1}$	α_a (α_c)	Medium
PPD	0.78±0.08	1.1±0.1 (A)	-0.13±0.01	5.8±0.6	0.83±0.03 (A)	0.2 M NaClO ₄ + HClO ₄ (pH 1.0)
		2.9±0.2 (C)			0.23±0.03 (C)	
PMA	1.1±0.1	1.2±0.1 (A)	0.37±0.01	4.2±0.8	0.86±0.02 (A)	0.2 M NaClO ₄ + HClO ₄ (pH 1.0)
		1.5±0.1 (C)			0.13±0.02 (C)	
PEA	0.33±0.03	4.2±2.0 (A)	0.37±0.01	5.1±2.2	0.84±0.02 (A)	0.2 M NaClO ₄ + HClO ₄ (pH 1.0)
		2.3±1.1 (C)			0.16±0.02 (C)	
PA	0.73±0.07	0.94±0.18 (C)	0.39±0.01	2.5±0.9	0.26±0.05 (C)	0.2 M CF ₃ COONa + CF ₃ COOH (pH 1.5)
PPA	0.97±0.09	0.015±0.005 (A)	0.24±0.01	0.19±0.04	0.67±0.03 (A)	0.2 M NaClO ₄ + HClO ₄ (pH 1.0)

^a "A" and "C" are used for the anodic and cathodic processes, respectively.

^b Concentration of electroactive sites in each film.

^c The values of $E_{1/2}^i$ were estimated as the average of the anodic and cathodic peak potentials of the cyclic voltammograms for the oxidation-reduction reaction of each film.

Table 4. Ion-selective permeability of PPO films prepared by electropolymerization of 2,6-dimethylphenol^{a,b}

Film	Dissolved redox species			
	H ⁺ reduction	Br ⁻ oxidation	Fe(CN) ₆ ³⁻ reduction	Fe ²⁺ oxidation
PPO ^d	0.96±0.10	0.96±0.10	0.93±0.09	0.95±0.09
PPO ^e	0.62±0.06	0.25±0.02	^c	^c
Polyphenol ^f	0.78	0.68	^c	0.17
Stokes radius/Å		1.18	2.73	3.43

^a Ratio of $i_{\text{lim}}^{\text{film}}$ to $i_{\text{lim}}^{\text{bare}}$ at a rotation rate of 470 rpm, where $i_{\text{lim}}^{\text{film}}$ and $i_{\text{lim}}^{\text{bare}}$ are the limiting currents obtained with polymer-coated and bare rotating disk electrodes, respectively.

^b ϕ : $(5.0 \pm 1.0) \times 10^{-6}$ cm.

^c $i_{\text{lim}}^{\text{film}} / i_{\text{lim}}^{\text{bare}} < 0.0001$.

^d Prepared from the diethylamine-containing acetonitrile solution.

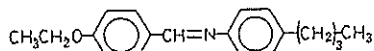
^e Prepared from the basic methanolic solution.

た電極, PVP [Fe(CN)₆]³⁻, 膜被覆炭素電極は水溶液中において可視光に対して可逆的に光応答を示し, 可視光照射下で光電流が得られることが明らかになった (Fig. 8)。光化学反応機構は, 光励起種 (PVP[Fe(CN)₆]³⁻) による PVP 膜の酸化および電極である BPG 自身の酸化が起きていることが明らかとなった。こうして, 光応答性化学種を炭素電極上に被覆することによって, 光照射下で安定な光電流を生じさせることが可能であることがわかった。

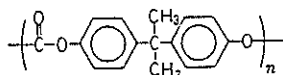
1.6 液晶薄膜被覆電極系

複合液晶薄膜である *N*-(4-エトキシベンジリデン)-4'-*n*-ブチルアニリン (EBBA)/ポリカーボネート (PC) 膜被覆回転円板電極を用いて, 溶存 Fe(CN)₆³⁻ イオンのこの複合液晶膜中での透過現象を調べた。

N-(4-ethoxybenzylidene)-4'-*n*-butylaniline (EBBA)



Polycarbonate (PC)



その結果, Fe(CN)₆³⁻ イオンの透過の程度は, EBBA の結晶-ネマチック液晶相転移 (転移温度: 304K) に応じて変わることがわかった。また, 液晶膜内での Fe(CN)₆³⁻ イオンの透過過程は Fick の法則に従うことがわかった。

2. 電解重合高分子薄膜被覆電極の作製, キャラクタリゼーションおよび機能評価

2.1 アニリン誘導体系

2.1.1 アニリンおよびその誘導体の電解重合

アニリンおよびその誘導体の電解重合反応を種々の電解条件下 (溶液中の酸性度, 溶媒, 支持電解質, 電極材料を種々変えて) で行ない, 電解重合高分子膜被覆電極を作製した。合成した重合膜の電気化学的応答は, これらの電解条件によって大きく異なることがわかった。

アニリン, *N*-メチルアニリン, *N*-エチルアニリン, 2,6-ジメチルアニリン, 2,5-ジメトキシアニ

リン, 4-クロロアニリン, 4-フルオロアニリン, 4-メチルアニリン, 3,5-ジメチルアニリンなどを塩基性水溶液中で BPG 電極で電解重合生成した膜は, 電気化学的に活性な応答を与えるが, 白金電極を用いて生成した膜は電気化学的に不活性である (Fig. 9)。この場合, 活性な膜の構造は, アミノ基に関して 1,4-置換したベンゼン型の単位構造をしており, 他方, 不活性な膜は 1,3-置換したベンゼン型の単位構造を有していることがわかった (Fig. 10)。1,4-置換したベンゼン構造においてはキノン-ハイドロキノン型の酸化・還元構造が可能であるが, 1,3-置換した構造においてはこれが不可能である。中性水溶液中および非水溶液中での電解重合反応生成膜についても同様の結果が得られた。上述の単量体の電解重合反応を酸性水溶液中で行なった場合には, BPG 電極はもちろん白金電極で得られた電解重合膜も水溶液中で電気化学的に活性であり, 電解重合反応, 生成した膜の構造およびその電気化学的特性は電解液の pH に依存することが明らかになった。

2.1.2 Electrochemical Diode 特性

酸性水溶液中で BPG 電極を用いて電解重合生成した電気化学的に活性な膜被覆電極ポリ(オフェニレンジアミン), ポリ(*N*-メチルアニリン)などの膜被覆電極は, 溶存レドックス化学種の酸化・還元反応に対して電位に依存した選択性 (electrochemical diode 特性) を有することがわかった (Fig. 11)。これらの重合膜被覆電極では, 溶存レドックス化学種の電極上薄膜を通しての電極表面への直接的透過はほとんど起こらず, 被覆膜の酸化体あるいは還元体が溶存レドックス化学種の還元体あるいは酸化体を熱力学的に酸化あるいは還元できる場合のみ, これらの重合膜被覆電極での溶存レドックス化学種の酸化あるいは還元が可能である。

2.1.3 溶存レドックス種の酸化・還元反応に対する mediation 作用

電気化学的に活性な電解重合膜被覆電極を用いると, 溶存レドックス化学種の酸化・還元反応が触媒および媒介されることがわかった。たとえば, 電解重合ポリ(アニリン) (PA) 膜被覆 BPG 電

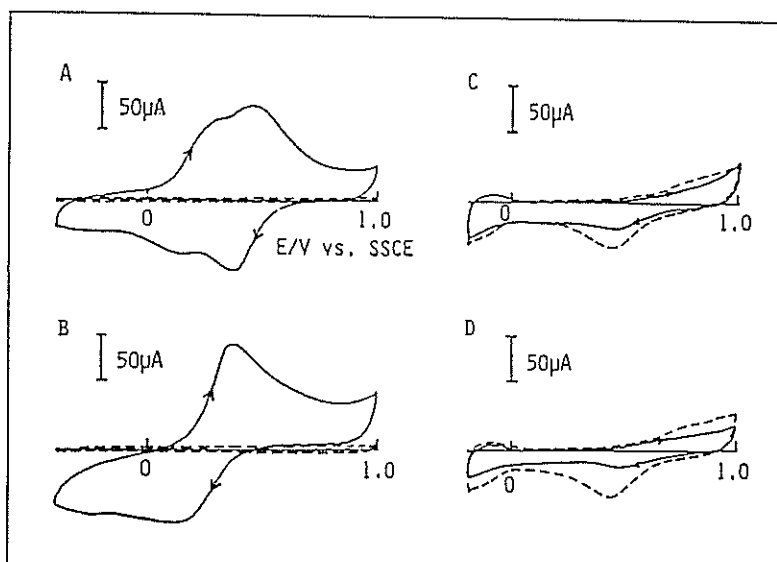


Fig. 9. Electrochemical responses of (A, C) poly(aniline) and (B, D) poly(2,5-dimethoxyaniline) films in $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ solution ($\text{pH}=1.0$).

Poly(aniline) films were prepared from aqueous aniline ($5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- Na_2SO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)-phosphate buffer ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) solution ($\text{pH}=12.0$). Poly(2,5-dimethoxyaniline) films were prepared from aqueous 2,5-dimethoxyaniline ($5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)- Na_2SO_4 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)-phosphate buffer ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) solution ($\text{pH}=12.0$). The charge passed to prepare each film was $30 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$.

(A, B): At BPG carbon electrodes, (C, D): At Pt electrodes. (—): At film coated electrodes, (---): At naked electrodes. Scan rate: $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

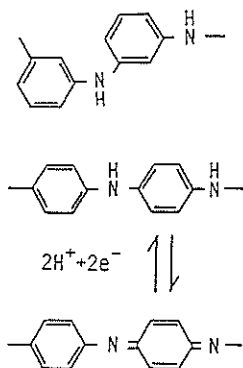


Fig. 10. Unit structures of electroactive and electroinactive electropolymerized poly aniline films.

極での $\text{Fe}^{3+/2+}$ 錯体の電極反応の場合には, (i) 未被覆 BPG 電極での $\text{Fe}^{3+/2+}$ 錯体の電極反応速度定数に比べて PA 膜自身のそれが約 10 倍大きいこと, (ii) Fe^{3+} 錯体は膜を事実上透過せず, 電子交換反応が膜/溶液界面で比較的速く起こるこ

と, そして (iii) 膜内での自己電子交換反応が速いことによって, 電極反応が見掛け上速くなることがわかった (Fig. 12)。ポリ(*o*-フェニレンジアミン) やポリ(*N*-メチルアニリン) 膜などの膜被覆電極での $\text{Fe}^{3+/2+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ などのレドックス錯体の電極反応についても同様の結果が得られた。

2.1.4 *o*-フェニレンジアミンの電解重合によるラダーポリマー薄膜作製

o-フェニレンジアミンを酸性水溶液中で電解酸化することによって, 電極上に電気化学的に活性な重合薄膜, すなわちポリ(*o*-フェニレンジアミン) (PPD) 膜を作製できることがわかった (Fig. 13)。PPD の式量酸化還元電位 (E°') は pH の増加とともに負の電位へシフトし, E°' vs. pH プロットの勾配は -60 mV/pH であった。このことより, この電極反応には電子とプロトンが 1 対 1 で関与していることがわかった。PPD 膜の赤外吸収スペクトルおよび電気化学的挙動の解析か

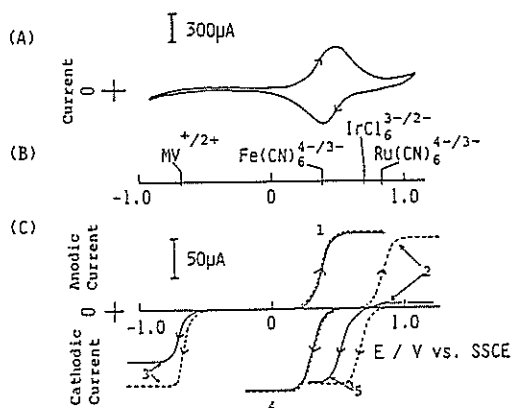
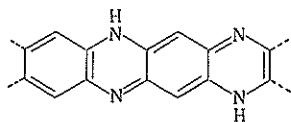


Fig. 11. (A) Cyclic voltammogram showing the electroactivity of poly(*N*-methylaniline) (PMA) film on BPG electrode in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4\text{-HClO}_4$ solution ($\text{pH} = 1.0$). Scan rate: 200 mV s^{-1} . (B) Redox potential values for some dissolved redox species. (C) Steady-state current-potential curves for the oxidation or the reduction of various redox species at both bare and PMA-coated rotating BPG disk electrodes. (—) At a PMA-coated BPG electrode; (---) at a bare BPG electrode. Oxidation of (1) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, (2) $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$; Reduction of (3) [Methylviologen] $^{2+}$ (4) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, (5) $[\text{IrCl}_6]^{2-}$. Concentration of the redox species: $2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Supporting electrolyte: $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4\text{-HClO}_4$ solution ($\text{pH} = 1.0$). Rotation rate: 400 rpm . Scan rate: $1\text{--}2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. The film thickness: $0.3 \mu\text{m}$.

ら、PPDはフェナジン環を有する次のような構造をしたラダーポリマーであることがわかった。これは、電解重合によるラダーポリマー作製の最初の例である。



乾燥状態での電導度は $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であり、かつP型半導体特性を示した。PPD膜は通常の有機溶媒および水には不溶であった。PPD薄膜被覆電極は、電気化学ダイオード特性（溶存レドックス種の酸化還元反応に対する電位依存選択性）、電子移動反応の触媒およびメデイエーショ

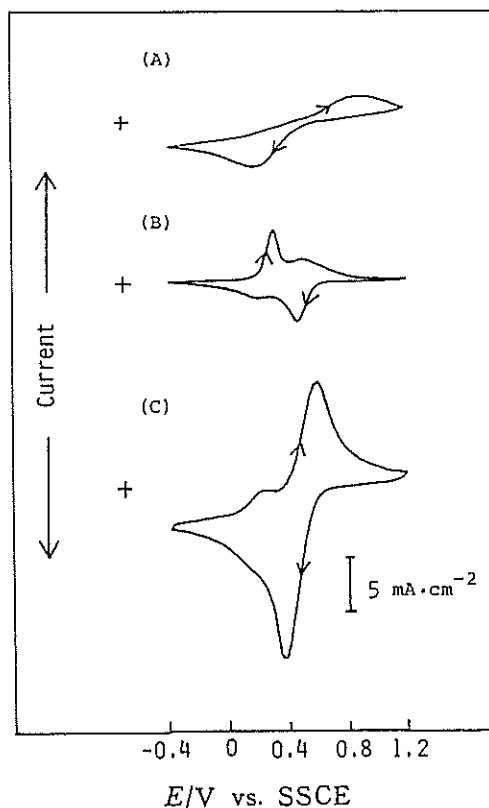


Fig. 12. (A) Cyclic voltammogram for the redox reaction of $\text{Fe}^{3+/2+}$ couple at uncoated BPG electrode in a $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CF}_3\text{COOH}$ solution containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Fe}^{3+}$ complex. (B) Cyclic voltammogram representing the electroactivity of PA film on BPG electrode in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CF}_3\text{COOH}$ solution.

The PA film (thickness: $2 \mu\text{m}$) was prepared potentiostatically by holding the electrode potential at 1.2 V vs. SSCE on BPG electrode in a $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ solution ($\text{pH} 1.0$) containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ aniline.

(C) Cyclic voltammogram obtained with the PA-coated BPG electrode used in (B) in the same solution as used in (A). In all cases, scan rate: $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

ン作用、半導体特性、エレクトロクロミック特性（酸化体はかっ色 ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$, 還元体は透明) などの興味ある機能を有することが明らかになった。

2.2 *N,N*-ジアルキルアニリン誘導体系

2.2.1 ポリ(*N,N*-ジアルキルアニリン) 膜のイオン交換作用および濃縮作用

N,N-二置換アニリン誘導体を酸性水溶液中で電解酸化重合することにより、アイオネン構造を有するポリカチオン性ポリマー薄膜が電極上に生成した。これらのカチオン性膜は、アニオン交換膜特性を有し、膜中に多価アニオンレドックス錯体は濃縮され、しかも安定に固定されることがわかった。

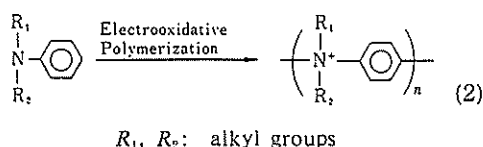


Fig. 14 から明らかなように、この場合の分配係数は約 10^6 と大きく、これらの電解重合膜は電気化学的分析に先だっの“preconcentration”用物質として有用であることがわかった。

2.2.2 ポリ(*N,N*-ジアルキルアニリン) 膜/トリス(パソフェナントロリンジスルホナート) 鉄(II/III)系のエレクトロクロミック特性

$\text{Fe}(\text{bphen})_3^{3+}$ (bphen: パソフェナントロリンジスルホナート) 錯体を電解溶液中に共存させて *N,N*-二置換アニリン誘導体を電解すると、膜生成と同時に錯体が膜中に取り込まれることがわかった (Fig. 15)。この膜被覆電極は、エレクトロクロミック特性 (還元体: 赤色, 酸化体: 無色) を有する。膜内の錯体濃度 (C°) が 0.09 M で膜厚 0.06 μm の場合、着・消色応答速度は 0.2 秒以下であった。

2.3 アミノ基を含む縮合多核炭化水素系

2.3.1 電解重合膜作製

アミノ基を有する縮合多環式炭化水素 (1-ピレナミン, 1-ナフチルアミン, 1-アントラセナミンなど) をアセトニトリル溶液中で電解酸化することにより、電極上に電気化学的に活性な重合膜が生成することがわかった。

たとえば、ポリ(1-ピレナミン) (PPA) は、アミ

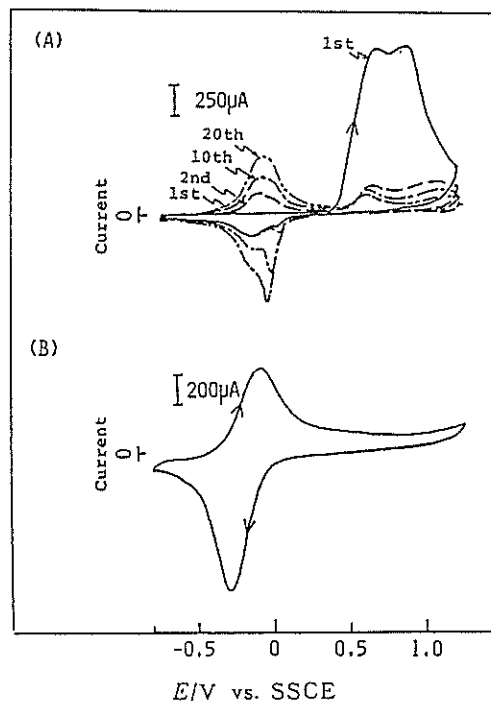


Fig. 13. (A) Cyclic voltammograms recorded during the oxidation of *o*-phenylenediamine on BPG electrode in aqueous *o*-phenylenediamine (50 mM) + Na_2SO_4 (0.5 M) + H_2SO_4 solution (pH 1.0). Scan rate: 50 mVs^{-1} . (B) Electrochemical response of PPD film in 0.2 M $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$ solution (pH 1.0). The film on the electrode was prepared by cycling a potential sweep between -0.8 V and 1.2 V vs. SSCE 20 times at 50 mVs^{-1} as shown in (A). Scan rate: 200 mVs^{-1} .

ノ基に対して 1,6 位, 1,8 位, あるいはこれらの両方で重合した構造を有する。PPA は、ピレナミン環 3 個当たり約 1 個の支持電解質アニオンを含む複合膜であり、また PPA 膜の酸化体は ESR 応答を示し、 g 値は 2,0082 そしてラジカル濃度は $4.8 \times 10^{19} \text{e}^{-1} \text{g}^{-1}$ であった。

2.3.2 1-ピレナミンの電解重合反応機構

1-ピレナミンのアセトニトリル溶液中での電解酸化重合反応の初期過程は、電極表面でのカチオンラジカルの生成、これらのカップリング反応、生成した 2 量体の電極反応によるカチオンラジカル生成……となっていることを電気化学的パル

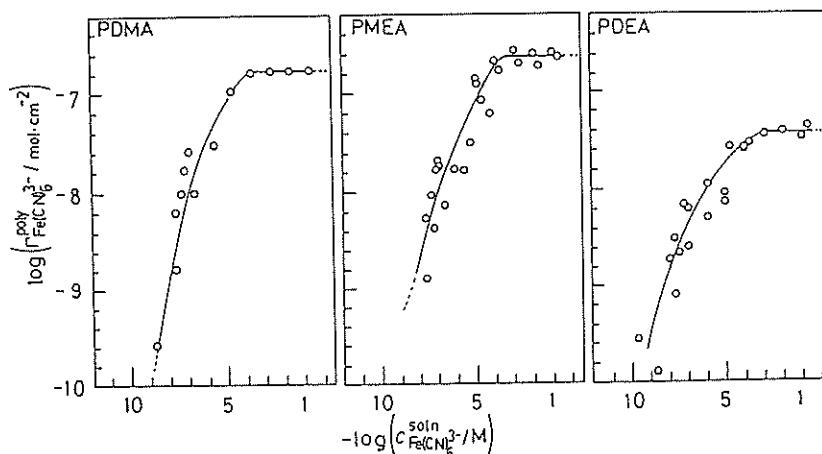
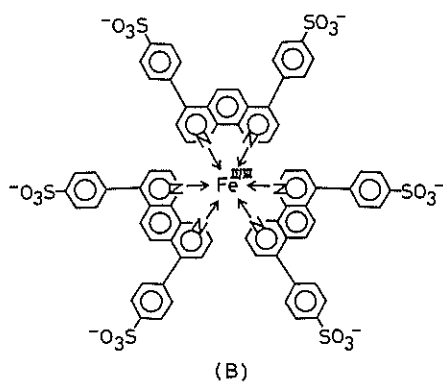
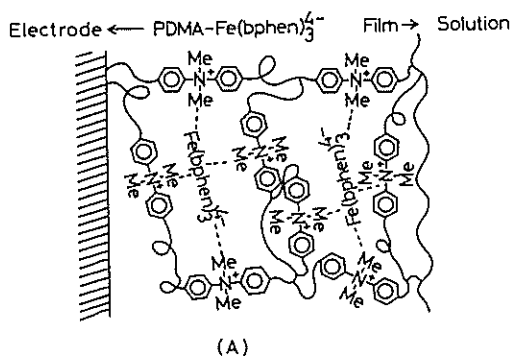
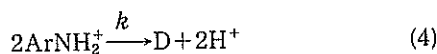
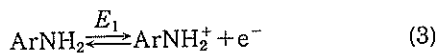


Fig. 14. Isotherms for $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ partitioned into the poly(*N,N*-dimethylaniline) (PDMA), poly(*N*-methyl-*N*-ethylaniline) (PME) and poly(*N,N*-diethylaniline) (PDEA) films on BPG electrodes from 0.2 M CF_3COONa solutions (pH 1.0). $C_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}^{\text{soln}}$ and $I_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}^{\text{poly}}$ indicate the concentrations of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ in the incorporating solutions and in the films, respectively. The film thickness: $(3.7 \pm 0.5) \times 10^{-4}$, $(6.0 \pm 1.0) \times 10^{-4}$ and $(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-4}$ cm for PDMA, PME and PDEA, respectively.

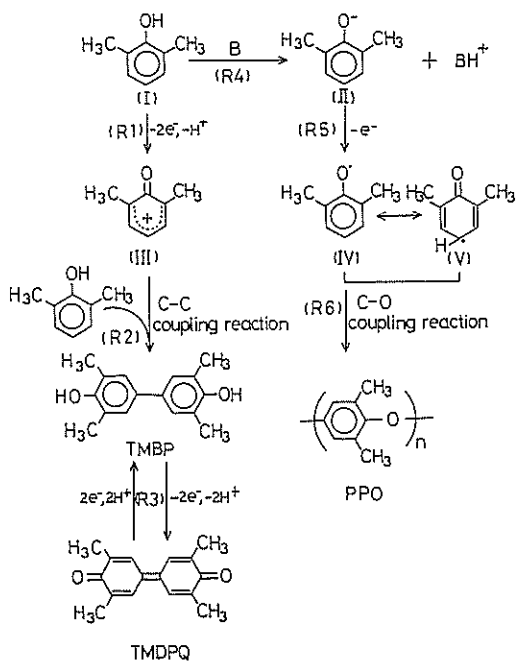


ス測定法により明らかにした。



ここで、 ArNH_2 はアミノ基を有する縮合多環式炭化水素、 ArNH_2^+ は ArNH_2 の酸化反応で生成したカチオンラジカル、 D は ArNH_2^+ 同士のカップリング反応で生成した二量体、そして D^+ は D の酸化反応で生成したカチオンラジカルを表す。(5) の反応の酸化ピーク電位 (E_2) は (3) の反応のそれ (E_1) よりも負である。1-ピレナミンの場合、(4) 式の k の値は $(8 \pm 2) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C)

Fig. 15. (A) Schematic depiction of the electrostatic binding of $\text{Fe}(\text{bphen})_3^{4-}$ in the PDMA film on electrodes. The symbols \sim , N^+ and -Me show the polymeric backbone, the positively-charged quaternized ammonium site in the film, and methyl group, respectively. (B) Structure of the $\text{Fe}(\text{bphen})_3^{4-}$ complex.



であり、また1-ナフチルアミンおよび1-アントラセナミンの*k*の値はこれより大きいことがわかった。

2.4 フェノール誘導体系

フェノールおよびその誘導体の電解重合生成物の構造、電気化学的挙動および特性は、電解条件によって大きく変わることがわかった。たとえば、アセトニトリル溶液（支持電解質： NaClO_4 ）中においてBPG電極でフェノールを電解酸化すると、*P,P'*-ジフェノキノユニットを有すると推定される電気化学的に活性な重合膜が得られ、また、塩基性メタノール溶液中で白金電極を用いて電解酸化すると電気化学的に不活性なポリ(フェニレンオキシド)が生成することがわかった。2,6-ジメチルフェノールをピリジン共存下でアセトニトリル溶液中においてBPG電極を用いて電解酸化すると電気化学的に活性な3,3',5,5'-テトラメチル-*p,p'*-ジフェノキノ (TMDPQ)/2,2',6,6'-テトラメチル-1,1'-ビフェノール (TMBP) が電極表面に析出層として生成し、また、白金電極を用いて塩基性メタノール溶液中で電解酸化すると、

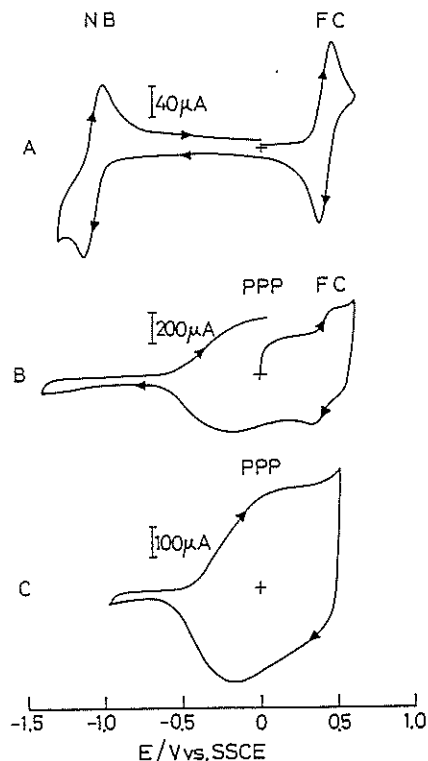


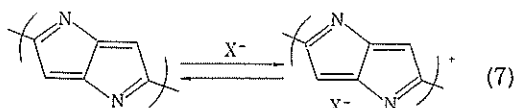
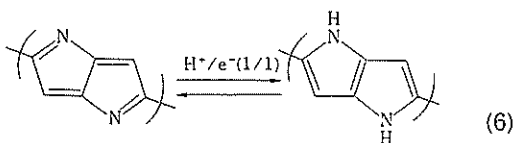
Fig. 16. (A) Cyclic voltammogram of a mixture of 1 mM nitrobenzene (NB) and 1 mM ferrocene (FC) in 0.1 M TBAFB acetonitrile solution on a bare BPG electrode (area: 0.20 cm^2). (B) Voltammogram of the same solution as that used in A on poly-PP film-coated BPG electrode. (C) Voltammogram of the poly-PP film-coated electrode used in B in 0.1 M TBAFB acetonitrile solution. In every case, scan rates are 200 mVs^{-1} .

電気化学的に不活性なポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) (PPO) が生成することがわかった (Scheme 2)。電気化学的に不活性なポリ(フェニレンオキシド) およびポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) 膜は、溶存イオンに対して選択的透過性を有することがわかった (Table 4)。

2.5 縮合多核複素環式化合物系

ピロールが縮環した新しい複素環化合物であるピロロ[3,2-*b*]ピロール (PP) およびその誘導体の電解酸化重合反応を調べた。PP を BPG および

ITO 電極で電解酸化することによって、電極表面上に電解重合高分子 (poly-PP) 薄膜を得た。poly-PP 膜は水溶液中およびアセトニトリル溶液中で電気化学的に活性であり、電極反応はそれぞれ (6) および (7) 式のように表されることがわかった。ここで、



H^+ , e^- および X^- は、それぞれ水素イオン、電子および支持電解質アニオンを表す。poly-PP 膜のモホロジーは電解重合時の電解溶液の支持電解質に依存することがわかった。poly-PP の膜厚 (ϕ) は、電解時に流した電気量 (Q) に比例し (Q が $5 \sim 150 \text{ mC cm}^{-2}$ の範囲で)、 ϕ vs. Q プロットの勾配は $4 \mu\text{m C}^{-1} \text{cm}^2$ であった。膜の電導度は作製直後で $5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であり、空气中に放置すると徐々に減少し、約 12 時間後には $3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であった。また、ポリピロール膜の場合と同様に、poly-PP 膜はアセトニトリル溶液中において酸化体は導電体、そして環元体は絶縁体であり、溶存レドックス種の酸化還元反応に対して電位依存選択性を有することがわかった (Fig. 16)。さらに、poly-PP 膜の電気化学的ドーピング・脱ドーピングの可逆性はすぐれており、充放電タイプの“ポリマーバッテリー”の電極材料として有用であることがわかった。

謝 辞

財団法人日産科学振興財団の 3 か年にわたる絶大なご援助により、本研究を順調に遂行しうることができた。ここに深甚なる感謝の意を表する。

論文発表

1) N. Oyama, T. Ohsaka, and T. Ushirogouchi:

Charge-transfer Reaction of Metal Complexes at Electrode/Film Interfaces and in Films. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5274-5280 (1984).

- 2) N. Oyama, H. Yamamoto, T. Ohsaka, and M. Kaneko: Photoelectrochemical Behavior of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ Complexes Coordinated to the Poly(4-vinylpyridine) Film on Graphite Surfaces. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2942-2946 (1984).
- 3) 大貫由紀夫, 松田博明, 小山 昇: 電解重合アニリン誘導体薄膜の電気化学的挙動と構造, 日本化学会誌, 1801-1809 (1984).
- 4) T. Ohsaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, G. Katagiri, and K. Kamisako: IR Absorption Spectroscopic Identification of Electroactive and Electroinactive Polyaniline Films Prepared by the Electrochemical Polymerization of Aniline. *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 399-405 (1984).
- 5) M. Kaneko, S. Mori, A. Yamada, H. Yamamoto, and N. Oyama: Photoresponsive Electrode Coated with Bilayer Membranes of Polymer Pendant $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ Complex and Viologen. *Electrochem. Acta*, **29**, 115-116 (1984).
- 6) T. Ohsaka, H. Yamamoto, M. Kaneko, A. Yamada, M. Nakamura, S. Nakamura, and N. Oyama: Electrode Kinetics of Viologen Polymers Attached on Graphite Surfaces. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1844-1849 (1984).
- 7) 金子正夫, 山田 瑛, 小山 昇: 印加電場および光励起により誘起される電子移動反応と活性種の生成, 日本化学会誌, 1810-1814 (1984).
- 8) K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, and N. Oyama: Theory of Charge Transport within Polymer Films with Uneven Thickness Coated on Electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **176**, 139-149 (1984).
- 9) T. Ohsaka, K. Sato, H. Matsuda, and N. Oyama: The Influence of Supporting Electrolyte on Kinetics of Electroreduction Process of Poly(methylviologen), Poly(methylviologen)-Nafion Complex and Poly(methylviologen)-poly(*p*-styrenesulfonate) Complex Coated on Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1871-1879 (1985).
- 10) 小山 昇, 千葉和幸, 大貫由紀夫, 大坂武男: 電解重合アニリン誘導体膜の溶存基質に対する選択的酸化還元機能, 日本化学会誌, 1172-1177 (1985).
- 11) N. Oyama, T. Ohsaka, and T. Shimizu: Electrochemically Polymerized *N,N*-Dimethylaniline Film with Ion-exchange Properties as an Electrode Modifier. *Anal. Chem.*, **57**, 1526-1532 (1985).
- 12) K. Takamura, S. Inoue, F. Kusu, and N. Oyama: Electrocatalytic Oxidation of Chlopromazine

- in Phosphate Solution. *Bull. Chem., Soc. Jpn.*, **58**, 987-993 (1985).
- 13) N. Oyama, T. Ohsaka, T. Okajima, T. Hirokawa, T. Maruyama, and Y. Ohuki: Changes of Electrochemical Responses of the Bulk Solution Species by Thermotropic Permeability of Liquid Crystalline Membranes Coated on Electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **187**, 79-96 (1985).
 - 14) T. Ohsaka, T. Ushirogouchi, and N. Oyama: Use of Alternating Current Impedance Method in Diagnosing Electrode Kinetics of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ Complex Confined to Protonated Poly(4-vinylpyridine) Film on Graphite Surfaces. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3252-3258 (1985).
 - 15) N. Oyama, T. Ohsaka, H. Yamamoto, and M. Kaneko: Charge-Transfer Reactions in Pendant Viologen Polymers (PMV) Coated on Graphite Electrodes and at Electrode/PMV Film Interfaces. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3850-3856 (1986).
 - 16) N. Oyama, T. Ohsaka, and T. Okajima: Cationic Perfluoropolymer Coating as an Electrode Modifier. *Anal. Chem.*, **58**, 979-981 (1986).
 - 17) 大坂武男, 千葉和幸, 小山昇: アニリン電解重合薄膜被覆電極の溶存レドックス化学種に対する電極触媒作用, 日本化学会誌, 457-464 (1986).
 - 18) T. Ohsaka, T. Okajima, and N. Oyama: Anion-exchange Properties of Polymer Films Prepared by Electrochemically Initiated Polymerization of *N,N*-Dialkyl Substituted Aniline Derivatives. *J. Electroanal. Chem.*, **200**, 159-178 (1986).
 - 19) N. Oyama, K. Hirabayashi, and T. Ohsaka: Electrochemical Properties of Electropolymerized Poly(1-pyrenamine) Films. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2071-2080 (1986).
 - 20) N. Oyama and F. C. Anson: Catalysis of the Electro-reduction of Hydrogen Peroxide by Montmorillonite Clay Coatings on Graphite Electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **199**, 467-470 (1986).
 - 21) T. Ohsaka, K. Hirabayashi, and N. Oyama: Electrochemical Study on the Initial Stages of the Electropolymerization of 1-Pyrenamine in Acetonitrile. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3423-3429 (1986).
 - 22) T. Ohsaka, T. Okajima, and N. Oyama: Electrode Kinetics of Metal Complexes Confined in Electropolymerized Poly(*N,N*-dimethyl substituted aniline) Films on Graphite Surfaces. *J. Electroanal. Chem.*, **215**, 191-207 (1986).
 - 23) N. Oyama, T. Ohsaka, and M. Nakanishi: Electrochemically Polymerized *N,N*-Dimethylaniline Films Containing Tris(bathophenanthroline disulfonato) Iron (II/III) Complexes. *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A24**, 375-388 (1987).
 - 24) K. Chiba, T. Ohsaka, and N. Oyama: Electrode Kinetics of Electroactive Electropolymerized Polymers Deposited on Graphite Electrode Surfaces. *J. Electroanal. Chem.*, **217**, 239-251 (1987).
 - 25) T. Ohsaka, H. Yamamoto, and N. Oyama: Thermodynamic Parameters for Charge-Transfer Reactions in Pendant Viologen Polymers Coated on Graphite Electrodes and at Electrode/Pendant Viologen Polymer Film Interfaces. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3775-3779 (1987).
 - 26) K. Chiba, T. Ohsaka, Y. Ohnuki, and N. Oyama: An Electrochemical Preparation of a Ladder Polymer Containing Phenazine Rings. *J. Electroanal. Chem.*, **219**, 117-124 (1987).
 - 27) 大坂武男, 吉村文宏, 大貫由紀夫, 荻野好美, 中村節子, 小山昇: ジフェニル化合物の電解重合による薄膜生成及び生成膜の電気化学的挙動. 高分子論文集, **44**, 305-315 (1987).
 - 28) N. Oyama, T. Ohsaka, K. Chiba, H. Miyamoto, T. Mukai, S. Tanaka, and T. Kumagai: Electrochemical Studies of Fused-Pyrrole Systems. *Synth. Metals*, **20**, 245-258 (1987).
 - 29) N. Oyama and T. Ohsaka: Electrochemical Properties of the Polymer Films Prepared by Electrochemical Polymerization of Aromatic Compounds with Amino Groups. *Synth. Metals*, **18**, 375-380 (1987).
 - 30) N. Oyama, T. Hirokawa, S. Yamaguchi, N. Ushizawa, and T. Shimomura: Hydrogen Ion Selective Microelectrode Prepared by Modifying an Electrode with Polymers. *Anal. Chem.*, **49**, 258-262 (1987).
 - 31) T. Ohsaka, T. Hirokawa, H. Miyamoto, and N. Oyama: Permselectivity of Films Prepared by Electropolymerization of 2,6-Dimethylphenol. *Anal. Chem.*, **59**, 1758-1761 (1987).
 - 32) N. Oyama, T. Ohsaka, Y. Ohnuki, and T. Suzuki: Anodic Oxidation of 2,6-Dimethylphenol in Various Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 3068-3073 (1987).
 - 33) N. Oyama, T. Ohsaka, T. Hirokawa, and T. Suzuki: Synthesis of Conducting Thin Films by Electrooxidative Polymerization of Phenol. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1133-1134 (1987).
 - 34) T. Ohsaka, F. Yoshimura, T. Hirokawa, and N. Oyama: An Electroactive Polymer Film Pre-

- pared by Electrooxidative Polymerization of *p,p'*-Biphenol. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **25**, 395-397 (1987).
- 35) N. Oyama, T. Ohsaka, H. Miyamoto, K. Chiba, T. Mukai, S. Tanaka, T. Kumagai, T. Aratani and H. Yoshihara: Electropolymerization of *N,N'*-Dimethyl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole. a New Heteroaromatic Polymer. *J. Chem. Soc., Parkin Trans. 2*, in press.
 - 36) 大坂武男, 平林和彦, 小山 昇: 1-ナフチルアミンの電解重合による薄膜作製および作成膜の電気化学的挙動, 日本化学会誌, 2038-2044 (1987).
 - 37) N. Oyama, T. Ohsaka, T. Ushirogouchi, S. Sanpei, and S. Nakamura: Electrode Kinetics of Metal Complexes Confined in Perfluoro Polycarboxylate and Polysulfonate Coatings on Graphite Electrodes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
 - 38) S. Kunimura, T. Ohsaka and N. Oyama: A Preparation of Thin Polymeric Films on Electrode Surfaces by Electropolymerization of *o*-Aminophenol. *Macromolecules*, **21**, 894-900 (1988).
 - 39) N. Oyama, T. Ohsaka, K. Chiba and K. Takahashi: Effects of Supporting Electrolyte and pH on Charge Transport within Electropolymerized Poly(*o*-phenylenediamine) Films Deposited on Graphite Electrodes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1095-1101 (1988).
 - 40) T. Ohsaka, S. Kunimura and N. Oyama: Electrode Kinetics of Poly(*o*-aminophenol) Film Prepared by Electro-oxidative Polymerization of *o*-Aminophenol and Its Electrochromic Properties. *Electrochim. Acta*, **33**, 639-645 (1988).
 - 41) K. Nomura, K. Hirayama, T. Ohsaka, M. Nakanishi, O. Hatozaki and N. Oyama: Electrochemical and Electrochromic Properties of Conductive Powder-Containing Polymer Complexes Films Composed of Polytetramethylenevologen and Poly(*p*-styrenesulfonic acid). *J. Macromol. Sci-Chem.*, in press.
 - 42) N. Oyama, F. Yoshimura, T. Ohsaka, H. Kozuka, T. Ando: Characteristics of the Solid-State Field-Effect Transistor Fabrication with Electropolymerized Thin Film of *p,p*-Biphenol. *J. J. Appl. Phys.*, **27**, L448-L450 (1988).
 - 43) N. Oyama, T. Ohsaka, F. Yoshimura, M. Mizunuma, S. Yamaguchi, N. Ushizawa and T. Shimomura: Ion-Selective Electrodes Based on Bilayer Film Coating. *J. Macromol. Sci-Chem.*, in press.
 - 44) T. Ohsaka, Y. Takahira, S. Nakamura and N. Oyama: Charge-Transport Rates in Polyelectrolyte Films on Electrodes. Disparate Diffusion Coefficients for Alizarin Red S with Two separate Electroactive Centers. *J. Electroanal. Chem.*, in press.
 - 45) T. Ohsaka, Y. Takahira, O. Hatozaki and N. Oyama: Charge-Transfer Rates in Thin Polyelectrolyte Films Incorporating a Redox Molecule with Two Separate Electroactive Centers Having Different Redox Potentials. Alizarin Red S-Cationic Perfluoropolymer Film System., *J. Phys. Chem.*, submitted.
 - 46) N. Oyama, M. Kobayashi, T. Ohsaka and M. Mizunuma: Electropolymerized Cobalt Tetra(*o*-Aminophenyl) Porphyrin Film-Mediated Enzyme Electrode for Amperometric Determination of Glucose. *Anal. Chem.*, submitted.