

報 文

高導電性電解重合ポリアニリンの生成機構と単位構造

矢野 潤^{®*}, 吉河 研一^{**}, 木谷 皓^{***}Electropolymerization mechanism of highly conductive polyanilines
and the unit molecular structure determined from a coulometric
analysis of the electropolymerizationJun YANO^{*}, Ken-ichi YOSHIKAWA^{**} and Akira KITANI^{***}^{*}Department of Engineering, University of East Asia, 2-1, Ichinomiya-Gakuencho, Shimonoseki-shi, Yamaguchi 751^{**}Mitsui Du-pont Polychemical Co., 6, Chigusakaigan, Ichihara-shi, Chiba 299-01^{***}Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University, 1-4-1, Kagamiyama, Higashihiroshima-shi, Hiroshima 739

(Received 25 November 1996, Accepted 5 February 1997)

Aniline and several aniline derivatives were electropolymerized with two different electrolysis modes: potential-sweep electrolysis and constant-current electrolysis. The voltammetric and chronopotentiometric responses during electropolymerization led to two polymerization mechanisms: radical-coupling polymerization and incorporation-oxidation polymerization. The latter polymerization proceeds as follows: ① During the initial stage a seed polymer with a low molecular weight is electrodeposited on the electrode surface. ② The seed polymer is electro-oxidized and cation radicals are generated in the seed polymer. ③ The cation radicals oxidize dissolved monomers and incorporate the oxidized monomers. This polymerization was found to give highly conductive polyanilines. On the basis of the fact that the incorporation-oxidation polymerization obeyed Faraday's law, the electron number of the polymerization reaction of aniline was analyzed coulometrically. The determined number implied that the polymeric backbone consisted mainly of benzenoid structures, and that 2.77 anions were doped per an aniline unit.

Keywords : electropolymerization mechanism; incorporation-oxidation polymerization; polyaniline; coulometry; unit structure.

1 緒 言

ポリアニリン類は以下のような有益な機能を有するた

^{*} 東亜大学工学部食品工業科学科: 751 山口県下関市一の宮学園町 2-1

^{**} 三井デュポン・ポリケミカル(株): 299-01 千葉県市原市千種海岸 6

^{***} 広島大学工学部応用化学講座: 739 広島県東広島市鏡山 1-4-1

め, これらを実用面に応用しようとする研究が近年, 内外で活発に展開されている¹⁾. ① 比較的高い導電性を有すること, ② レドックス活性を有すること, ③ 酸化状態や溶液の pH により色調が変化すること, ④ 酸化状態により電気伝導度が変化すること, ⑤ レドックス反応には溶存陰イオンのドーピング・脱ドーピングが伴うこと, ⑥ 溶存する水素イオンに対して酸塩基平衡が存在すること. これまで帯電防止材料 (機能①), 二次電池 (機能

②), エレクトロクロミックディスプレイ (機能③), pH センサー (機能③, ⑥), 電子素子 (機能④), イオンクロマトグラフィー (機能⑤), などへの応用が検討されている。二次電池やエレクトロクロミックディスプレイのように一部は実用化に至った例もある。これらの機能はポリアニリン類自身の導電性が高いほど有効に発現することは自明である。

導電性高分子は、最近、電解重合法による合成が主流になってきている。ポリアニリン類も例外ではない。電解重合法により容易に電極基板上にポリアニリン類を作製することができる。しかし、どういった電解重合条件が高導電性を有するポリアニリン類を与えるかという理論的指針はあまり得られていない。著者らは幾つかのポリアニリン類の電解重合を試みた結果、液相におけるラジカルカップリングで重合が進行するもの²⁾³⁾と、電極表面に電析した種ポリマーが溶存するモノマーを酸化し取り込みながら重合が進行する特異な固相重合成長で進行するもの⁴⁾⁵⁾があることを明らかにした。そこでここでは高導電性を有するポリアニリン類を得る指針を探索するために、幾つかのポリアニリン類について、どういった重合成長で得られるポリアニリン類のほうが高導電性を有するののか、どういった電解重合条件が高導電性を有する導電性高分子を与えるかなどについて検討する。更に重合成長機構をもとに電量分析で電子数を求めることにより、重合反応、高分子の単位構造、ドーブ率などについても決定することを試みる。高導電性を有するポリアニリン類について上述した知見が得られたならば、同様に電解重合法により得られるポリピロール類やポリチオフェン類などの導電性高分子についても高導電性を得る理論的情報として重要であると思われる。

幾つかのポリアニリン類の電解重合時の電気化学的挙動と、得られたポリアニリン類の電気伝導度の相関性を調べた結果、比較的高い電気伝導度を与えるポリアニリン類は固相重合成長機構で得られることが明らかとなった。又、この重合成長はファラデー則に従ったことに着目し、電量分析により電解重合反応の反応電子数を求めポリアニリンの単位化学構造の解明も試みた。その結果、ポリアニリンの単位構造は従来報告されている1,4-置換型でベンゼノイド構造とキノイド構造が交互したのではなく、ベンゼノイド構造が主体であることが明らかとなった。

2 実 験

2.1 試 薬

アニリン (片山化学, 特級品) 及び *N*-メチルアニリ

ン (半井化学薬品, 特級品) は減圧蒸留した後、無水硫酸ナトリウムで脱水してから使用した。o-フェニレンジアミン (東京化成, 特級品), *p*-アミノジフェニルアミン (東京化成, 特級品), *p*-ベンゾキノン (和光純薬, 特級品) はそれぞれエタノール溶液から再結晶してから用いた。その他の試薬は市販の特級品を精製せずにそのまま用いた。水溶液の調製には脱イオンし蒸留した水を使用した。

2.2 電 極

電解重合時のサイクリックボルタモグラム及びクロノポテンシオグラムの測定には、作用電極として直径 1 mm, 長さ 10 mm の白金線をガラスシールして導通をとった白金線電極 (電極面積: 0.264 cm²) を用いた。電量分析を行う場合の作用電極は厚さ 0.5 mm, 20×20 mm² の白金板を用いた (電極面積: 8.214 cm²)。対極には厚さ 0.5 mm, 20×30 mm² の白金板を、参照電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。白金電極は 6 M (1 M=1 mol dm⁻³) 硝酸で十分洗浄した後、0.1 M 硫酸水溶液中で電位走査を繰り返し、白金の安定したボルタモグラムを与えることを確認してから使用した。

2.3 電気化学的測定

電解及び電気化学的測定は、ポテンショ・ガルバノスタット (北斗電工, HA-301), 電量計 (北斗電工, HF-203D), 関数発生器 (北斗電工, HA-301), *x-y* レコーダー (理化電機, RW-21), *x-t* レコーダー (理化電機, R-61K) を用いて行った。電解セルは隔膜付き H 型ガラス電解セル (内径 30 mm) を使用した。なお電解セルは恒温槽内に設置し、電解及び電気化学的測定は 30°C で行った。

2.4 電解反応物及び生成物の分析

電解重合により電極表面に得られたポリアニリンは十分に水洗した後、50°C で 12 時間真空乾燥してから重量を測定した。電解重合により減少したアニリン量は高速液体クロマトグラフ (日立製作所, 665 型) によって追跡した (測定波長: 260 nm)。電解重合時に生成する副生成物 (*p*-アミノジフェニルアミン及び *p*-ベンゾキノン) は吸収スペクトルを標品と比較同定し、それぞれの吸収極大波長を用いて HPLC により定量した。なお分析条件は次のとおりである。カラム: HiberCat 50334, 流量: 1.0 ml min⁻¹, 流圧: 140 kg cm⁻², 試料注入量: 10 µl, 展開液: 10% アセトニトリル+90% リン酸緩衝液 (pH 3)。得られたポリマーの分子量はゲル

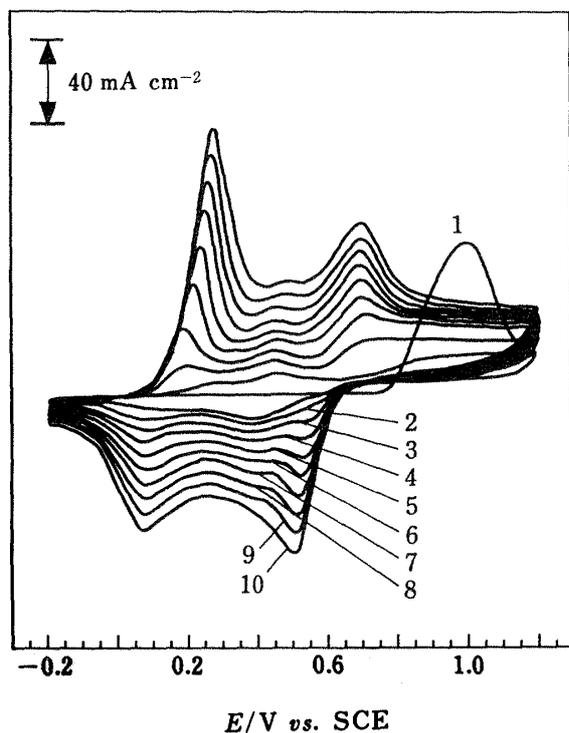


Fig. 1 Cyclic voltammograms of 1.0 M HCl aqueous solution containing 0.5 M aniline at 100 mV s^{-1}

Numbers in the figure indicate the number of potential cycle.

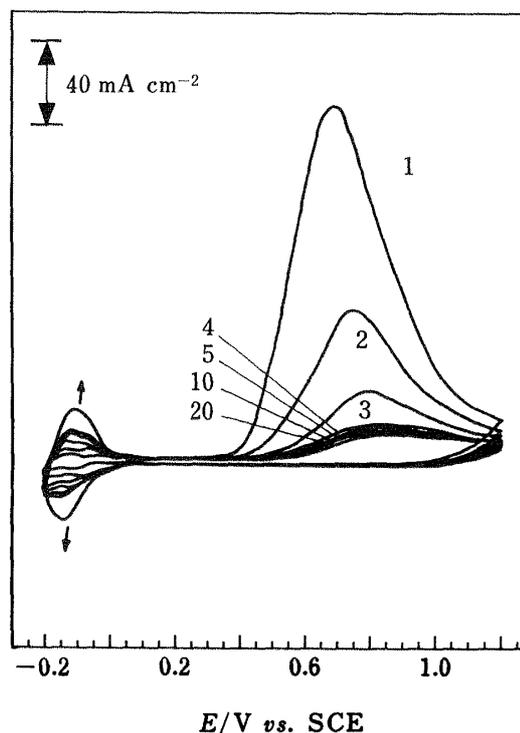


Fig. 2 Cyclic voltammograms of 1.0 M HCl aqueous solution containing 0.5 M *o*-phenylenediamine at 100 mV s^{-1}

Numbers in the figure indicate the number of potential cycle.

浸透クロマトグラフィー (GPC) により求めた。GPC 測定装置は HPLC 測定装置 (日立製作所, 665 型) に GPC 用カラム (東ソー, GS-510A) を装着したものであり, UV モニターで検知し, クロマトパック (島津製作所, C-R1B) に出力させた。測定条件は次のとおりである。流量: 1.0 ml min^{-1} , 流圧: 60 kg cm^{-2} , 試料注入量: $20 \mu\text{l}$, 移動相: *N,N*-ジメチルホルムアミド, 検知波長: 270 nm (ポリスチレン標準試料), 328 nm (ポリアニリン類)。

2.5 ポリアニリン類の電気伝導度の測定

得られたポリアニリン類の電気伝導度 (σ) は van der Pauw 法⁶⁾に従って測定した。ポリアニリン類を粉碎して得られた粉末をペレット成型器に移し, 油圧器で加圧 (100 kg cm^{-2}) して円形のペレットを得た。円形ペレットの円周部に四つの端子をとり, 隣り合せの 2 端子に定電流を与えたときの残りの 2 端子間に発生する電圧を測定した。この電流-電圧プロットの傾きから求めた電気抵抗値から σ を計算した。なお測定温度は

30°C とした。

3 結果及び考察

3.1 ポリアニリン類の電解重合挙動

アニリン誘導体を電位走査法により電解酸化重合した場合, それらのサイクリックボルタモグラムには, モノマー (アニリン誘導体) の直接電解酸化電流と電極表面に析出したポリマー (ポリアニリン類) のレドックス電流が観測される。ポリマーのレドックス電流は電解重合の進行に伴って増加する。しかしモノマーの直接電解酸化電流は, 電解重合中も継続して見られる場合と重合初期に消滅する場合があった。それぞれの場合の代表的なポリアニリン類のサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 と 2 に示す。ポリアニリンの電解酸化重合において (Fig. 1), $+0.2$ と $+0.6 \text{ V}$ 付近の電流ピークは電極表面に析出したポリアニリンのレドックスによるものであり, 電位走査の繰り返しの伴って増加している。 1.0 V 付近に見られるアニリンの直接電解酸化電流ピークは初回の電位走査のみに観測されるが, 2 回目以降の電位走

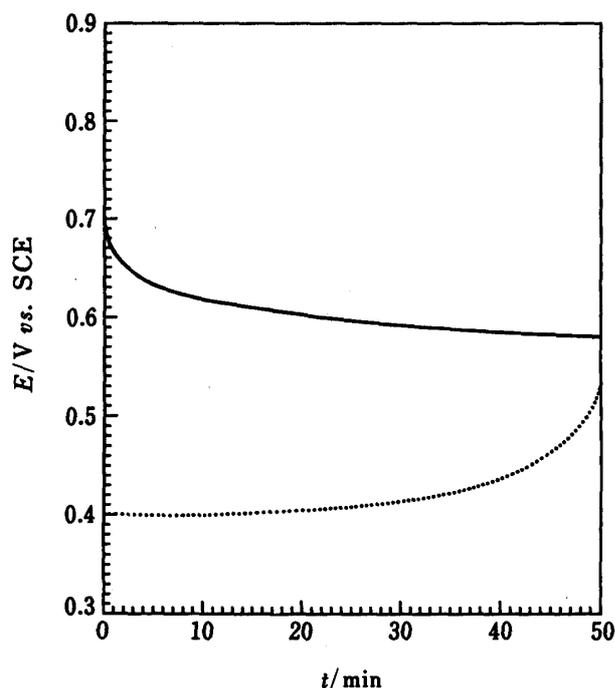


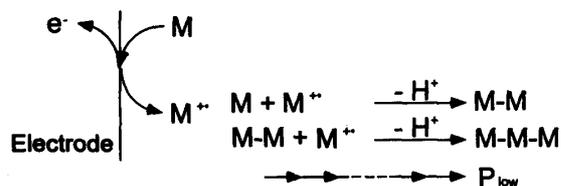
Fig. 3 Transient of electrode potential during the constant current electrolyses of 1.0 M HCl aqueous solutions of 0.5 M aniline (—) and *o*-phenylenediamine (·····)

Current density: 1.0 mA cm^{-2}

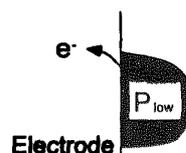
査においては観測されなくなる。他方、ポリ(*o*-フェニレンジアミン)の電解重合においては (Fig. 2), 0 V 付近の電析したポリ(*o*-フェニレンジアミン)のレドックスピークが電位走査の繰返しに伴って増加していると同時に、多少減少するものの +0.6 V 付近の *o*-フェニレンジアミンの直接電解酸化電流が電解重合中も継続して観測されている。なおこの電流が重合の進行に伴って減少するのは、電析したポリ(*o*-フェニレンジアミン)の iR ドロップによるものと思われる。

Fig. 3 にポリアニリン及びポリ(*o*-フェニレンジアミン)の定電流重合時のクロノポテンシオグラムを示す。ポリ(*o*-フェニレンジアミン)を定電流重合した場合は、電解開始以降に電位はモノマー (*o*-フェニレンジアミン)の酸化電位からしだいに上昇している。これは溶存基質を電解酸化したときのクロノポテンシオグラムと同等の挙動である。注目すべきはポリアニリンの電解重合時のクロノポテンシオグラムにおいて電位が重合の進行とともに減少していることである。電位は重合初期にアニリンの酸化電位にあるが重合の進行とともに減少し、やがてポリアニリンの酸化電位に漸近するようになる。

(a) Initial stage



(b) Deposition of P_{low}



(c) Incorporation-oxidation polymer growth

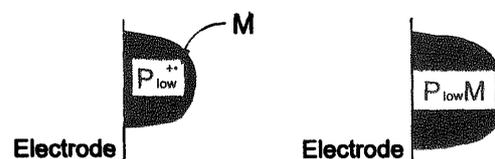


Fig. 4 Schematic depiction of incorporation-oxidation polymer growth

3・2 ポリアニリン類にみられる固相重合成長機構

電解重合時のサイクリックボルタモグラムとクロノポテンシオグラムから、ポリアニリンの電解酸化重合について 2 点の重要な結果が得られた。①モノマーの直接電解酸化電流は重合初期にのみ観測されること。②モノマーの直接電解酸化電流が流れなくなっても、電析したポリマーが直接電解酸化されさえすれば重合が進行すること。これらは Fig. 4 の模式図に示すような固相重合成長機構を示している。まずモノマー (M) が直接電解酸化されると、その陽イオンラジカル (M^+) が生成する。この陽イオンラジカルのカップリング反応が速やかに進行し、重合初期に比較的低い分子量の核ポリマー (P_{low}) が電極表面上に析出する (a)。次に電析した核ポリマーが直接電解酸化され核ポリマー内に陽イオンラジカル (P_{low}^+) が発生する (b)。その陽イオンラジカルが溶存するモノマーを酸化し取り込みながら重合が進行する (c)。なお、ポリ(*N*-メチルアニリン)、ポリ(*N*-エチルアニリン)、ポリ(*N*-プロピルアニリン)などの幾つかのポリ(*N*-アルキルアニリン)がこの固相重合成長で得られることが明らかとなった。

ポリ(*o*-フェニレンジアミン)を電解酸化重合した場合は、モノマーの直接電解酸化電流は重合中に継続して

見られる. 言い換えれば重合が進行するためにはモノマーの陽イオンラジカルの供給が必要である. これは通常のラジカルカップリングによる液相重合であると結論できる. なお, ポリ(*p*-アミノジフェニルアミン), ポリ(*N,N*-ジメチルアミン), ポリオルタニル酸等もこの液相重合で得られることが分かった.

3・3 重合成長機構と導電性

Table 1 に代表的な四つのポリアニリン類の電気伝導度を示す. 液相重合で得られたポリ(*o*-フェニレンジアミン) やポリ(*p*-アミノジフェニルアミン) に比べて, 固相重合成長で得られたポリアニリンやポリ(*N*-メチルアニリン) は格段に高い電気伝導度を示している.

液相重合の場合, 重合は電極近傍の溶液中で進行する. ポリマーの重合度が増加し重合溶液に対する溶解度が減少し, ポリマーが溶液に溶解できなくなったときに電極上に沈析してくると考えられる. 従ってこの重合成長の場合, ポリマーの重合溶液に対する溶解度が重合度を制約してしまう. 他方, Fig. 4 の固相重合成長機構の場合, 重合進行は電極表面上に析出したポリマー上であるため, 原理的にはポリマーの重合度は抑制されない(実際にはポリマーの電析量がある程度増加すると, iR ドロップの増大などによって抑制されると思われる). 事実, Fig. 3 の電解条件で得られたポリアニリン及びポリ(*o*-フェニレンジアミン) の平均分子量はそれぞれ 20000 及び 11000 であった. 分子量が大であるほど多くの共役 π 電子を有すると考えられるので, 固相重合成長で得られるポリマーのほうが高導電性を示す. 更に固相重合成長の場合, 重合は導電経路に沿って進行するため高導電性を示すと考えられる.

Table 1 に示した四つのポリアニリン類の電気伝導度は分子構造に左右されることは自明である. 一般にポリアニリン類においては, ベンゼン環が官能基で置換されたものは置換されないものよりも電気伝導度は低い. これはベンゼン環の官能基の立体障害のために高分子鎖間距離が長くなり, 電子のホッピング伝導の抵抗が増加するためと考えられる. 実際 Table 1 においてもベンゼン環がアミノ基で置換されたポリ(*o*-フェニレンジアミン) は, ポリアニリンよりも電気伝導度は低い. 又, *N* 置換されたポリ(*N*-メチルアニリン) はメチル基の誘起効果により, ポーラロンバンドのバンド幅が広げられるためにポリアニリンよりも導電性は減少する.

ポリアニリン類の導電性は分子構造に依存することは当然であるが, 重合成長機構にも依存することを同じモノマーを用いて確認した. Fig. 5 にポリ(*N*-メチルアニ

Table 1 Electrical conductivity of four typical polyanilines

Polyanilines	Conductivity/S cm ⁻¹
Polyaniline	10
Poly(<i>N</i> -methylaniline)	0.11
Poly(<i>o</i> -phenylenediamine)	5.3×10^{-4}
Poly(<i>p</i> -aminodiphenylamine)	2.6×10^{-3}

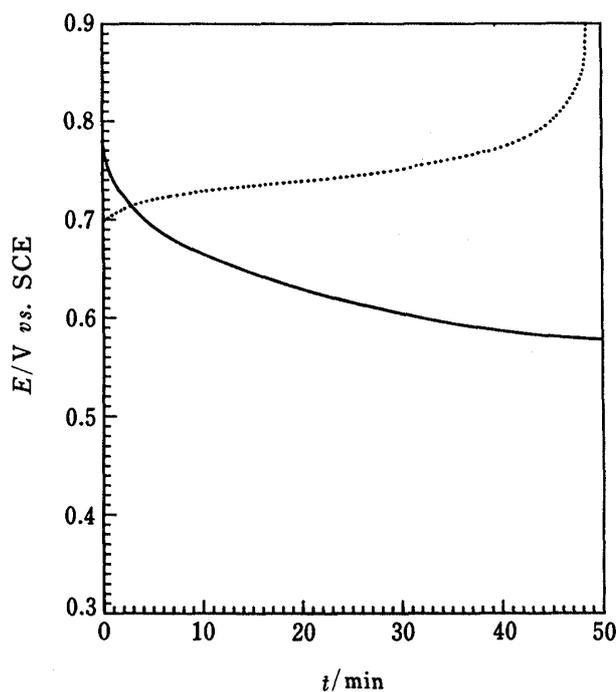


Fig. 5 Chronopotentiograms of a 1.0 M HCl aqueous solution containing 0.5 M *N*-methylaniline 1.0 mA cm⁻² (—) and 5.0 mA cm⁻² (.....)

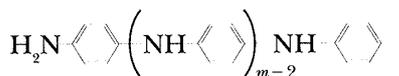
リン) を異なる電流で定電流電解重合したときのクロノポテンシオグラムを示す. 1.0 mA cm⁻² で定電流電解したときの電位は, Fig. 3 のポリアニリンのクロノポテンシオグラムと同様の挙動をとる. しかし 5.0 mA cm⁻² で定電流電解した場合は, 溶存基質を電解酸化したときのクロノポテンシオグラムと同等の挙動となり, 液相重合が支配的になっていることを示している. 実際, 1.0 及び 5.0 mA cm⁻² の定電流電解で得られたポリ(*N*-メチルアニリン) の電気伝導度は, それぞれ 0.10 及び 2.84×10^{-3} S cm⁻¹ であり, 固相重合成長で得られるもののほうが高導電性を示すことを確認できた. このことは電解条件を適当に選択し固相重合成長を生起させるようにしてやれば, ポリマーの導電性を向上させる

ことができることを示している。

3・4 電量分析によるポリマーの単位構造決定

Fig. 4 の模式図に示すような固相重合で重合が進行するならば、ポリマーの電析量は通電量に比例すると思われる。言い替れば、ポリマーの電析はファラデーの法則に従うと思われる。もしそうであればポリマーの電解重合反応と単位構造を電量分析により決定できるはずである。そこでポリアニリンについて単位構造を決定することを試みる。

ポリアニリン骨格にはベンゼノイド構造及びキノイド構造の存在が確認されているから⁷⁾、電解重合反応は次の式(1)~(4)を考えることができる。よって電量分析により電解重合反応の電子数 (n) を求めれば、式(1)~(4)のどの反応が支配的であるのか、1~4のどの単位構造が妥当であるのか、ドーパ率 (p) はどの



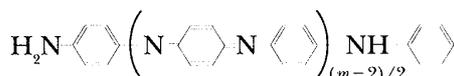
1

$$n = 2 - 2/m$$



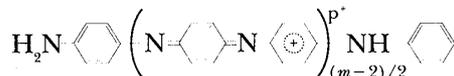
2

$$n = (2 + p) - 2/m$$



3

$$n = 3 - 2/m$$



4

$$n = (3 + p) - 2/m$$

程度か、を知ることができる。なお Table 2 に 0.5 M アニリン + 1.0 M 塩酸水溶液を 12.5 mA cm^{-2} の定電流電解重合を行った場合の電子数を示す。各通電量 (750, 1500, 3000, 4500 C) におけるポリアニリン電析量及びアニリン減少量は実験を繰り返し行い有為なデータ 3 個以上をそれぞれ平均した値である。

電極上に析出したポリアニリン量と重合によって減少

Table 2 Electron number for the electropolymerization of aniline

Passed charge/C	Consumed amount of aniline(B)/mmol	Deposited amount of aniline(D)/mmol	Electron number/ n
750	4.77	3.50	2.16
1500	9.05	6.35	2.32
3000	16.97	12.43	2.37
4500	19.97	18.15	2.52

したアニリン量から n を求めた。得られたそれぞれのポリアニリンの元素分析を行った結果、ポリアニリンの組成式は $C_6H_{5.51}N_{0.99}O_{0.54}Cl_{0.45}$ であり、単位分子量が 116.0 であることが分かった。この分子量をもとに電極上に析出したポリアニリン量のアニリン単位量 (C) も求めた。又、重合を終えた溶液中のアニリンを定量し重合によって減少したアニリン量 (B) を求めた。その結果、 C と B は一致せず $B > C$ となった。ポリアニリンは 0.7 以上の電位において一部が酸化的崩壊を起こし分解し、分解生成物として p -アミノジフェニルアミンや p -ベンゾキノンなどが生成する⁸⁾⁹⁾。重合を終えた溶液中には p -アミノジフェニルアミンと p -ベンゾキノンが少量ながら検出されたため、 $B - C$ はいったん電析したポリアニリンが酸化的壊変により減少した量と考えられる。 p -アミノジフェニルアミンと p -ベンゾキノンの酸化的壊変による生成はともに 2 電子反応と考えられているため⁸⁾⁹⁾、通電量を Q とすると式(5)のような関係となる。式(5)を変形すると式(6)となるから、

$$Q = nFB - 2F(B - C) \quad (5)$$

$$n = \{Q + 2F(B - C)\} / FB \quad (6)$$

これにより n を求めた。なお F はファラデー定数である。求められた電子数を平均すると、 $n = 2.36$ という結果が得られた。

ポリアニリンの平均分子量は 20000 であり、重合度 (m) はほぼ 170 である。従って前述の式(1)~(4)のそれぞれの n において $2/m$ は無視すると、式(2)が最も妥当であり、ポリアニリンの単位構造は主として 2 であると考えられる。なお $n = 2.36$ から $p = 0.36$ となり、ポリアニリン骨格において、アニリン単位 2.8 個に 1 個の割合で陰イオンがドーパされている。なお元素分析から得られたポリアニリンの組成式は $C_6H_{5.51}N_{0.99}O_{0.54}Cl_{0.45}$ であり、 n から示唆される単位分子構造と 2

の構造の組成式 ($C_6H_5N_1Cl_{0.36}$) と一致しないのは, 真空加熱乾燥 (一昼夜) しても取り除けない水分や, 分子間会合などによるものと思われる。

ポリアニリンの単位構造はこれまで 1,4-置換型のベンゼノイド-キノイド交互構造 (3 あるいは 4) と言われてきたが, 高導電性を示すポリアニリンはキノイド構造が少ないことが分かった。この構造はバンド構造的にもポーラロンバンド-充満バンド間が狭く¹⁰⁾, Peierls 転移が生じにくい構造¹¹⁾であり, 高導電性を与えることを支持している。

(1996 年 9 月, 日本分析化学会)
(第 45 年会において一部発表)

文 献

- 1) W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Rånby: "Conjugated Polymers and Related Materials", (1993), (Oxford University Press, Oxford).
- 2) 矢野 潤, R. E. Vasquez, 木谷 皓, 佐々木和

夫: 日本化学会誌, **1985**, 1124.

- 3) A. Kitani, J. Yano, A. Kunai, K. Sasaki: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **221**, 69 (1987).
- 4) K. Sasaki, M. Kaya, J. Yano, A. Kitani, A. Kunai: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **215**, 401 (1986).
- 5) 矢野 潤, 樋口陽子, 田中孝昭: 高分子論文集, **46**, 245 (1989).
- 6) L. J. van der Pauw: *Philips. Res. Repts.*, **13**, 1 (1958).
- 7) W. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **82**, 2385 (1986).
- 8) T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **177**, 293 (1984).
- 9) A. Kabumoto, K. Shinozaki, K. Watanabe, N. Nishikawa: *Synth. Met.*, **26**, 349 (1988).
- 10) E. M. Genies, M. Lapkowski: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **220**, 67 (1987).
- 11) S. H. Glarum, J. H. Marshall: *J. Phys. Chem.*, **90**, 6076 (1986).

要 旨

アニリン及びアニリン誘導体を含む酸性水溶液をそれぞれ二つの電解モード (電位走査法, 定電流法) により電解重合を行った結果, 比較的高い電気伝導度を与えるポリアニリン類は次の独特の固相重合成長機構で得られることが明らかとなった。① 重合初期に比較的低い分子量の核ポリマーが電析する。② 電析した核ポリマーが直接電解酸化され核ポリマー内に陽イオンラジカルが発生する。③ その陽イオンラジカルが溶存するモノマーを酸化し取り込みながら重合が進行する。更にこの重合成長はファラデー則に従ったことに着目し, 電量分析によりポリアニリンについて, 反応電子数や重合反応からポリアニリンの化学構造の解明も試みた。その結果, ポリアニリンの単位構造は従来報告されている 1,4-置換型でベンゼノイド構造とキノイド構造が交互したものではなくベンゼノイド構造が主体であることが明らかとなった。