

.....
 原 著 論 文 (11)

XPS による電解重合ポリアニリン化学構造の検討

田 中 浩 三・田 中 利 彦・青 柳 正 也

住友化学工業(株)高槻研究所 〒569 大阪府高槻市塚原2丁目 10-1

(1989年3月7日 受理)

Structural Analysis of Electrochemically Synthesized Polyanilines by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Kozo TANAKA, Toshihiko TANAKA and Masaya AOYAGI

Takatsuki Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd.
2-10-1, Takatsuki-shi, Osaka 569

(Received March 7, 1989)

Polyaniline was synthesized electrochemically from an aqueous solution of aniline containing perchloric acid. The obtained polymer films were treated with an aqueous solution of hydrazine or sodium hydroxide. Otherwise, anodic or cathodic potential were applied to the polyaniline films in an aqueous solution of perchloric acid. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was utilized to investigate the differences in these various kinds of polyaniline films. A peak which changed its intensity according to the conductivity of the films and the amount of perchlorate ion contained was found at a higher binding energy position than that of the nitrogen photoelectron peak. The scheme of conductive polyaniline proposed by Bredas et al. give a reasonable explanation to these results.

1. はじめに

導電性高分子は、ドナーやアクセプターのドーピングあるいは電気化学的な酸化還元処理により、8桁以上の大きな電導度増大を示す興味深い物質群である。中でもポリアニリンは、酸化還元だけでなく雰囲気 pH の変化によっても電導度変化を生ずる興味深い性質を有する¹⁾。またポリアニリンはポリアセチレン等他の導電性高分子と比較して導電性の状態が安定しており、リチウム二次電池の正極活物質^{2,3)}、エレクトロクロミック材料⁴⁾、トランジスタ類似素子⁵⁾等への応用も検討されている。

これら高分子の導電性を考察する場合、導電性状態における分子構造を正確に把握することが、導電機構を理論的に解明する上でもまた応用物性を検討する上でも重要である。しかし導電性状態にある場合、分子構造解析のための最も有力な手段である赤外吸収スペクトル(IR)

および核磁気共鳴吸収スペクトル(NMR)の測定は困難である。従って、測定可能な他の手法あるいはドーピングや酸化還元の行なわれていない絶縁性状態での IR, NMR スペクトル測定の結果を用いて、導電性状態での分子構造を類推することが多い。

X線光電子分光法(XPS)は、導電性を持つ高分子の化学結合状態を観測する手段として用いることが可能であり、既にポリピロール⁶⁾、ポリアニリン²⁾等についての報告が行なわれている。しかし XPS をこれら導電性高分子に適用するにあたっては、一般に金属に比べればはるかに低い導電性に起因する試料帯電効果、あるいは試料調製、測定時の試料表面変質等に十分注意しなければならない。今回我々は、通常X線源に比べて一般に測定時の試料損傷が少ないとされる単色化X線源を励起源とし、また低速電子中和銃による試料表面正電荷中和効率を高めるための FGS (Flood Gun/Screen) 法^{7,8)}と、蒸着金による結合エネルギー値補正の組み合わせによって試料帯電効果を除去して、ポリアニリンの XPS 測定を行なった。その結果、ポリアニリンの酸化還元レベルと

第8回表面科学講演大会(1988年12月2,3日)にて発表。

XPS スペクトルとの間に興味ある関連を見いだしたので以下に報告する。

2. 実験

試料調製法の概略は以下の通りである。ポリアニリンは 0.5 M アニリンを含む 1 M 過塩素酸水溶液中で、定電流電解重合合成した (電流密度: 5 mA/cm^2 , 重合時間: 約 12 分間)。電極上に膜状で得られたポリアニリンは Fig. 1 の走査電子顕微鏡像に示す様に、径約 0.1~0.2 μm のフィブリル状微細構造を持っていることが判っている。この試料を電極上のまま、次の 3 種のいずれかの処理に移す。

- (1) 80% ヒドラジン水溶液による還元処理 12 時間。
- (2) 1 N 水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ処理 12 時間。
- (3) 1 M 過塩素酸水溶液中、Ag/AgCl 電極に対して次の各電位で電気化学的酸化還元処理 10 分間。
電位: 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8 V。

いずれの場合にも処理後、純水およびメタノールで洗浄し、真空乾燥後直ちに XPS 測定を実施した。なお、走査電子顕微鏡を用いて観察する限りにおいて、処理 (1)~(3) いずれの前後でもポリアニリン膜表面の形態変化は認められなかった。

XPS 測定には、SSI 社製 SSX-100 を使用した。X 線源には単色化 Al K α 線を用いている。ポリアニリンの電導度は最大でも 10 Scm^{-1} 程度と金属に比べてかなり低く、かつ (1), (2) 処理品等の絶縁性試料も測定するため、単色化 X 線を励起源として使用する場合には特に厳密な試料帯電効果抑止法が必要である。今回の測定においては、光電子放出に伴い発生する試料表面の正電荷

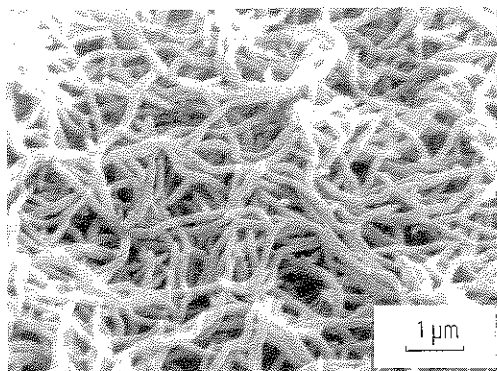


Fig. 1 Scanning electron micrograph of poly-aniline grown electrochemically on a Pt plate at a constant current of 5 mA/cm^2 for 12 min in aqueous solution of 1 M HClO_4 containing 0.5 M aniline.

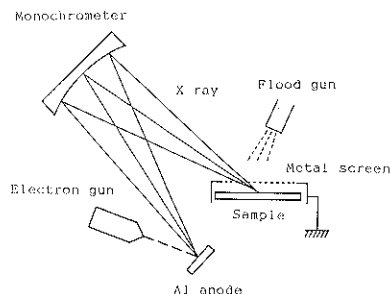


Fig. 2 The apparatus for charge neutralization in XPS measurements.

を低速電子中和銃 (Flood Gun) と金属製スクリーンの併用により効率的に中和する FGS (Flood Gun/Screen) 法を用いて、試料表面の帯電状態をコントロールした (Fig. 2)。一方、結合エネルギー値 (以下 BE 値と略す) を求める時の帯電シフト補正基準として、試料表面に微量蒸着した金の 4f 7/2 ピーク位置を用いた。蒸着量は Au 4f 7/2 ピーク半価幅が極小となる量とし、別途実験により蒸着条件を決定した^{9,10)}。そしてこの時の Au 4f 7/2 ピーク位置を 84.0 eV と仮定し、他のピーク位置の補正を行なった。金以外の元素の XPS スペクトルは蒸着の有無にかかわらず大きく変化しないことから、蒸着金と試料表面との間で化学反応等が生じているとは考えられない。

以上の予備検討により、ポリアニリン測定時の試料帯電効果は除かれ、単色化 X 線源が本来持つ高分解能・低試料損傷という特色を生かすことが可能となった。その他、XPS 測定条件は次の通りである。X 線スポット径 (直径): 600 μm , アナライザー pass energy: 50 eV, 測定時分析室真空度: 10^{-9} Torr 台。

3. 実験結果および考察

3.1 ヒドラジン還元処理

塩基性強還元剤であるヒドラジンを用いて処理したポリアニリンはこれまでの研究²⁾により、Fig. 3 における 1A 構造を持つと予想されている。その拡散反射 IR ス

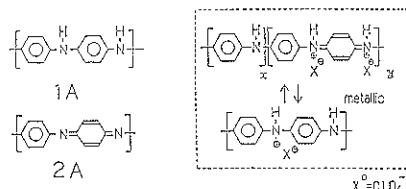


Fig. 3 Commonly discussed structures of poly-aniline in some kinds of chemical states.

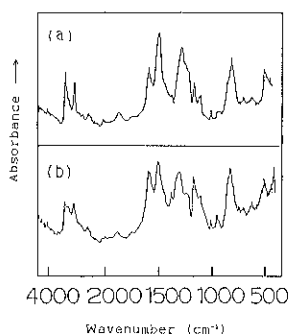


Fig. 4 IR spectra of (a) hydrazine-treated polyaniline (1A) and (b) alkali-treated polyaniline (1A+2A).

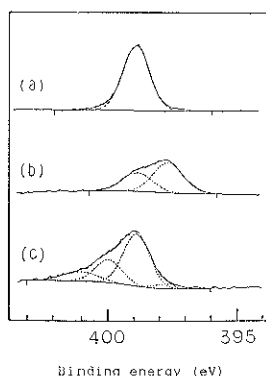


Fig. 5 XPS N1s spectra of polyaniline. (a) hydrazine-treated (1A), (b) alkali-treated (1A+2A) and (c) after applying a potential of 0.4 V (vs. Ag/AgCl reference electrode).

ベクトル (Fig. 4) は原田¹⁰⁾らの報告しているスペクトルと良い一致を示す。Fig. 5 に示す N1s XPS スペクトルは、ほぼ単一のピークと見なせる左右対称な波形を呈している。図中の破線は、半価幅 1.2 eV の 100% ガウス波形によるフィッティング結果である。

3.2 アルカリ処理

水酸化ナトリウム水溶液を用いてアルカリ処理したポリアニリンには、先の 1A 構造以外にキノイド型 2A 構造 (Fig. 3) が含まれると考えられている²⁾。また、その IR スペクトルはキノイド構造に由来すると思われる 1590 cm^{-1} の吸収バンドを示す¹¹⁾ (Fig. 4)。一方 Fig. 5 に示すアルカリ処理品の N1s XPS スペクトルは、明らかに 2 成分を含む形状を示している。ヒドラジン処理品の場合と同様に、半価幅 1.2 eV の 100% ガウス波形を用いて 2 成分にピーク分離すると、その高 BE 側成分ピーク位置はヒドラジン処理品ピーク位置と良い一致を

示した。従って、高 BE 側成分は 1A 構造によるもの、また残った低 BE 側成分は 2A 構造によるものと推定される。2A 構造の N1s ピーク位置が 1A 構造よりも低 BE 側に生ずる理由については、現在のところ不明である。今後分子軌道法計算等を用いて、さらに詳細に検討する必要がある。

3.3 電気化学的酸化還元処理

Ag/AgCl 電極に対して 0.4 V の電位を印加する処理を行なったポリアニリンの N1s XPS スペクトルを Fig. 5 に示す。ヒドラジン処理品、アルカリ処理品との比較からこのスペクトルは、先に 1A, 2A 構造に帰属された成分のピーク位置よりもさらに高 BE 側に新たな成分を有することが理解される。この新しい成分の、N1s 全ピーク面積強度に対する比率を見積もろうとした場合、波形がブロードでかつ非対称なため、単一ガウス波形によるフィッティングは困難であった。そこで本成分ピークが仮に 2 成分から成り立つと仮定し、前出の 1A, 2A 構造対応ピークを併せた計 4 成分のガウス波形によるフィッティング条件を最適化したところ、Table 1 に示す結果を得た。以下この 4 成分を高 BE 側から、I_a, I_b, II, III 成分と呼ぶこととする。他の異なる電位を印加して処理したポリアニリンの N1s XPS スペクトルに対しても、Table 1 の条件は良好なフィッティング結果を与える。

Fig. 6 は横軸に印加電位、縦軸に N1s 全ピーク面積

Table 1 Results of curve fitting analysis for XPS N1s region.

	BE/eV	FWHM/eV
I _a	400.9	1.5
I _b	399.9	1.2
II	398.8	1.2
III	397.6	1.2

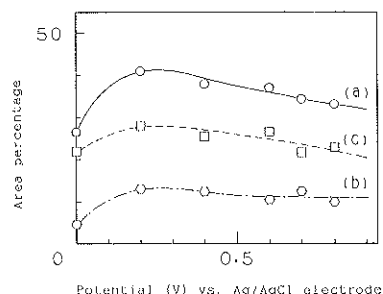


Fig. 6 Peak-area percentage to total N1s peak-area as a function of electrochemical potential: (a) (I_a+I_b), (b) I_a and (c) I_b.

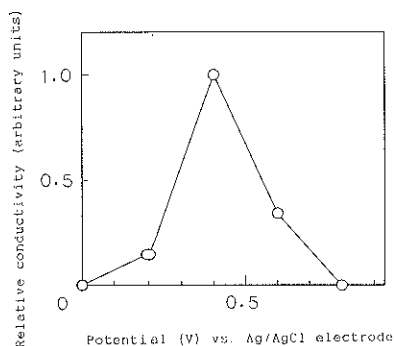


Fig. 7 Relative conductivity of polyaniline as a function of electrochemical potential.

強度に対する $(I_a + I_b)$ 面積強度の比 (%) を取ってプロットしたものである。参考のため I_a , I_b 単独の場合の変化の様子も併せて示す。いずれの場合も 0.2~0.3 V 付近に極大を示し、それより還元側 (低電位側) での強度の低下, 同じく酸化側 (高電位側) でのさらに緩やかな強度の低下が観測される。

酸性水溶液中で電位印加時のポリアニリンの電導度は, 0.4 V (vs. SCE) で最大となることが報告されている⁵⁾。Fig. 7 は我々の測定データに基づいて, 1 M 過塩素酸水溶液中での印加電位とポリアニリンの相対電導度との関係をプロットしたものであるが, やはり 0.4 V (ただし vs. Ag/AgCl) で最大の電導度を示すことを確認した。

Fig. 6 の $(I_a + I_b)$ 曲線と Fig. 7 の相対電導度曲線とでは極大位置に 0.2 V 弱のずれが見られるが, 還元側および酸化側の両端で共に強度が低下するという共通の特徴を示す。導電性を有するポリアニリンの分子構造については Bredas らにより, Fig. 3 の破線内に示す様なジカチオンあるいはラジカルカチオンを含むモデルが提案されている¹²⁾。これらのモデルを仮定する時, 今回 N_{1s} XPS スペクトルで観測された $(I_a + I_b)$ 成分は, このジカチオンやラジカルカチオンに起因するものと考えることができる。

Fig. 3 のモデルにおいては, カチオン種の正電荷に対する対イオンとして, 今回の実験の場合なら過塩素酸負イオンがポリアニリン内に取り込まれているはずである。Fig. 8 は各酸化還元電位での Cl/N, O/N 原子濃度比を XPS 測定結果から評価しプロットしたものであるが, 両曲線とも 0.4 V 付近に極大を示しかつ還元側・酸化側の両端で値が低下するという, Fig. 6, Fig. 7 と同じ特徴を示している。Fig. 9 はヒドラジン処理品, アルカリ処理品の場合を含め, 横軸に Cl/N 原子濃度比, 縦軸に N_{1s} 全ピーク面積強度に対する $(I_a + I_b)$

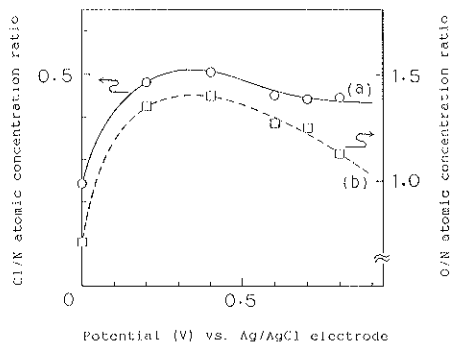


Fig. 8 (a) Cl/N atomic concentration ratio and (b) O/N atomic concentration ratio as a function of electrochemical potential.

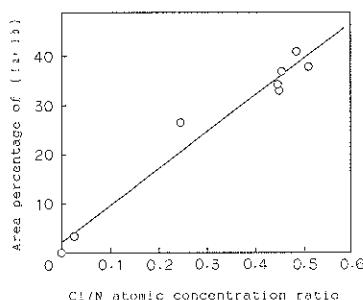


Fig. 9 Peak-area percentage of $(I_a + I_b)$ to total N_{1s} peak-area as a function of Cl/N atomic concentration ratio.

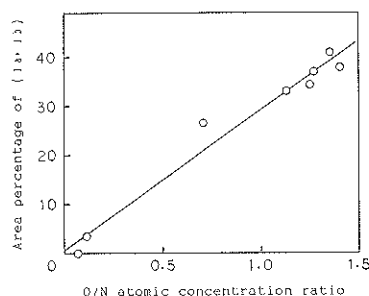


Fig. 10 Peak-area percentage of $(I_a + I_b)$ to total N_{1s} peak-area as a function of O/N atomic concentration ratio.

面積強度の比率 (%) を取りプロットしたものである。図中の最小二乗法による直線回帰計算結果からも明らかな様に, Cl/N 原子濃度比と $(I_a + I_b)$ 強度比率との間には正の相関関係が認められる。O/N 原子濃度比と $(I_a + I_b)$ 強度比率との間にも, 同様な正の相関関係が存在する (Fig. 10)。これらの結果は, N_{1s} XPS スペ

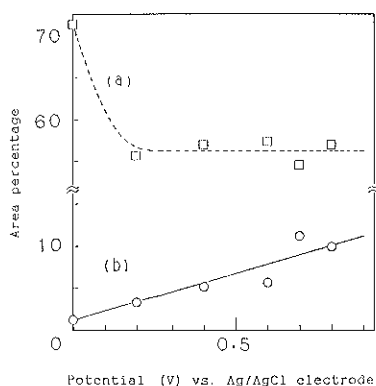


Fig. 11 Peak-area percentage of (a) II and (b) III to total N1s peak-area as a function of electrochemical potential.

クトルの ($I_a + I_b$) 成分が, Fig. 3 の破線内に示す ClO_4^- イオンを含む構造からの寄与であることを示唆するものである。ただし I_a , I_b 成分ピーク位置の決定根拠は未だ不十分であり, またシェイクアップピークの寄与も考えられることから, 現段階では両成分をさらに詳細に特定の構造に対応させて議論することは困難である。

以上 I_a , I_b 成分の帰属構造について述べてきたが, 次の Fig. 11 には各々 1A, 2A 構造に帰属される成分 II, III の酸化還元電位に対する挙動を示す。縦軸は N1s 全スペクトル強度に対する成分 II, III 強度の比率 (%) である。成分 II は 0.2 V 以上の領域でほぼ一定の強度比率のままであるが, 2A 構造に帰属される成分 III は電位の上昇に伴って強度比率を増している。この事実と 0.4 V 以上の電位で導電性が低下しかつ I_a , I_b 成分強度比率も低下する事実を併せて考えれば, 0.4 V 以上の領域では電位の増加に従い, 導電性発現に寄与するジカチオンあるいはラジカルカチオン種が 2A 構造へ転移してゆくものと推測される。

3.4 各種ポリアニリンの C1s ピーク

Fig. 12 にヒドラジン処理, アルカリ処理, 0.4 V (vs. Ag/AgCl 電極) 電気化学的酸化還元処理ポリアニリンの C1s スペクトルを比較して示す。特にヒドラジン処理品 (1A 構造) の炭素の場合, 図中に α と記す窒素と結合した炭素及び β と記す炭素の 2 種類のみが存在しており, 両者は化学量論的に 1:2 の比を取るはずである。図からも明らかな様に, ヒドラジン処理品の C1s スペクトルは半価幅の等しい 2 成分にて波形分離することができ, 両者の強度比は 1:1.6 である。さらに, 電気陰性度の高い窒素原子に結合した α 炭素の 1s ピークは β 炭素に比べて高 BE 側へシフトすることが予想され,

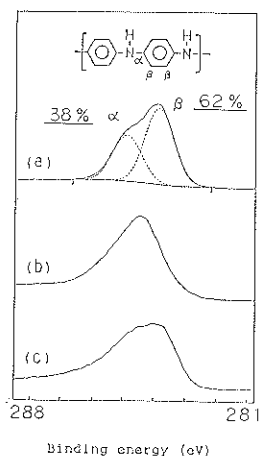


Fig. 12 XPS C1s spectra of polyaniline: (a) hydrazine-treated (1A), (b) alkali-treated (1A+2A) and (c) after applying a potential of 0.4 V (vs. Ag/AgCl reference electrode).

これらの事柄から, 高 BE 側成分は α 炭素, 低 BE 側成分は β 炭素に各々帰属される。他の 2 つのポリアニリンについては, 予想される炭素の化学状態が 2 種類を超えるため複雑であり, 現在まだ十分な解析を終えるには到っていない。

なお図からも判る様に, 各試料間で C1s 波形が大きく変化しており, この様な場合に C1s BE 値を基準にして他のピークの BE 値を補正すると大きな誤差を与える可能性がある。蒸着金の 4f 7/2 ピーク等, C1s ピーク以外の基準の導入が不可欠と考える。

4. ま と め

種々の処理を施した電解重合ポリアニリンの XPS 測定を, 試料帯電効果の注意深い除去と試料調製・測定時の試料表面変質の防止に考慮を払いながら実施した。得られた結果を相互に比較したところ, 窒素の 1s スペクトルの高結合エネルギー側に, ポリアニリンの電導度および過塩素酸イオン含量と挙動を同じくして強度を変化させる成分ピークの存在を確認した。このピークは, Bredas らの提唱するモデル中で導電性発現に関与している, ジカチオンあるいはラジカルカチオン種に帰属できるものである。炭素 1s ピークは窒素 1s ピークよりもさらに複雑であり, 今後, より詳細な解析を必要とする。

文 献

- 1) Wu-Song Huang, B.D. Humphrey and A.G. MacDiarmid: J. Chem. Soc. Faraday Trans.

- 82, 2385 (1986).
- 2) T. Nakajima and T. Kawagoe: Synth. Met. (Proc. ICSM '88) in press.
- 3) S. Taguchi and T. Tanaka: J. Power Sources 20, 249 (1987).
- 4) A. Kitani, J. Yano and K. Sasaki: J. Electroanal. Chem. 209, 227 (1986).
- 5) E. W. Paul, A. J. Ricco and M. S. Wrighton: J. Phys. Chem. 89, 1441 (1985).
- 6) M. V. Zeller and S. J. Hahn: Surf. Interface Anal. 11, 327 (1988).
- 7) G. Barth, R. Linder and C. Bryson: Surf. Interface Anal. 11, 307 (1988).
- 8) 田中浩三, 佐々木正夫, 青柳正也: 第6回表面科学講演大会要旨集 (1986).
- 9) 田中浩三, 上村幸和, 青柳正也: 第7回表面科学講演大会要旨集 (1987).
- 10) Y. Uwamino, T. Ishizuka and H. Yamatera: J. Electron Spectrosc. 23, 55 (1981).
- 11) Y. Furukawa, T. Hara, Y. Hyoda and I. Harada: Synth. Met. 16, 189 (1986).
- 12) R. R. Change, D. S. Boudreaux, J. F. Wolf, L. W. Shacklette, R. Silbey, B. Themans, J. M. Andre and J. L. Bredas: Synth. Met. 15, 105 (1986).

“日本表面科学会・創立10周年記念特集号” 予告

第10巻 第8号

1989年9月20日発行予定

巻頭言

日本表面科学会に期待するもの

日本表面科学会10年の歩み

座談会: 表面科学—この10年の進歩と21世紀に向けたトレンドを語る

市ノ川竹男 (早大), 岡田正和 (広島大), 金持 徹 (神戸大), 北原文夫 (東理大), 高良和武 (加科奨),

武石喜幸 (東芝), 田丸謙二 (東理大), 林 敏雄 (光技研), 村田好正 (物性研) (五十音順)

日本表面科学会エピソード

会長

歴代会長, 名誉会員, 他学会会長他

学会活動全般・企画・出版・編集・会計・講演大会

第10巻 第10号

1989年11月10日発行予定

分野別にみた10年の歩みと将来展望

(1) 表面物理・化学

触媒, 金属表面, 電極表面, 半導体表面, コロイド界面

(2) 表面・界面分析

電子線, X線, イオン, STM, XPS, UPS, CL, AES, EPMA, 電顕技術

(3) 表面処理

表面処理技術, プロセス技術 (Si), プロセス技術 (GaAs), 固液界面, 機能性表面処理技術, 表面改質, 有機材料界面

(4) 薄 膜

膜形成初期過程, 金属超格子, 結晶成長 (LPE, VPE), 結晶成長 (MOCVD, MBE), 超硬質膜, 有機薄膜

(5) 新材料の表面・界面

生体膜, セラミックス, 微粒子, Si 表面, 化合物半導体表面・界面, 金属・半導体界面, 超伝導体表面・界面原子構造, 超伝導体表面電子状態

(6) 新技術と表面・界面

LSI 技術, センサー, 真空技術