The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	導電性高分子ポリアニリンの電子物性とその機能応用に関する研究
Author(s)	大澤, 利幸
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3064570
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

導電性高分子ポリアニリンの電子物性とその機能応用に関する研究

1992年

大澤利幸

導電性高分子ポリアニリンの電子物性とその機能応用に関する研究

1992年

大澤利幸

目　次

内　容　梗　概 …… 1

第１章　序　論

１．１　緒　言 …… 5

１．２　導電性高分子材料の電子物性及び機能応用 …… 7

１．２．１　導電性高分子の電子物性 …… 7

１．２．２　導電性高分子の電導機構 …… １１

１．２．３　導電性高分子の電極反応 …… １２

１．２．４　導電性高分子の機能応用 …… １３

１．３　本研究の目的 …… １４

第１章参考文献 …… １６

第２章　ポリアニリンの作製

２．１　緒　言 …… １９

２．２　ポリアニリン試料の作製及びその構造 …… ２０

２．２．１　試　料 …… ２１

２．２．２　実験方法 …… ２２

２．２．３　実験結果及び考察 …… ２２

２．２．３．１　電解重合ポリアニリンの作製 …… ２２

２．２．３．２　ポリアニリンの還元処理 …… ２５

２．２．３．３　ポリアニリンの構造 …… ２９

２．３　アルミニウム電極上へのポリアニリンの電解重合 …… ３０

２．３．１　試　料 …… ３０

２．３．２　実験方法 …… ３０

２．３．３　実験結果及び考察 …… ３０

２．４　結　言 …… ３５

第２章参考文献 …… ３６

第３章　ポリアニリンのドーピング効果

３．１　緒　言 …… ３７

３．２　ポリアニリンのドーピング効果とバンドモデル …… ３７

３．２．１　試　料 …… ３７

３．２．２　実験方法……３８
３．２．３　実験結果及び考察……３９
３．２．３．１　ポリアニリンの電気化学ドーピング……３９
３．２．３．２　ポリアニリンのドーピングモデル……４４
３．２．３．３　ポリアニリンの光学的性質とバンド構造……４８
３．３　ポリアニリン／有機アクセプター錯体の形成……５３
３．３．１　試　料……５３
３．３．２　実験方法……５３
３．３．３　実験結果及び考察……５４
３．４　結　　言……６０
第３章参考文献……６２

第４章　ポリアニリンの電気的磁気的性質
４．１　緒　言……６３
４．２　試　料……６３
４．３　実験方法……６４
４．３．１　導電率測定……６４
４．３．２　ESR 測定……６５
４．４　実験結果及び考察……６６
４．４．１　ポリアニリンの電気的性質……６６
４．４．２　非水電解液中でのドーピングに伴う導電率の変化……６９
４．４．３　ポリアニリンの物性とＥＳＲ……７２
４．４．４　非水電解液中でのドーピングに伴うＥＳＲの変化……７６
４．４．５　ESR 信号への酸素の影響……８０
４．４．６　ポリアニリンにおけるポーラロンモデル……８１
４．５　結　言……８３
第４章参考文献……８４

第５章　ポリアニリンの電池特性及び固体二次電池への応用
５．１　緒　言……８５
５．２　試　料……８６
５．２．１　ポリアニリン電極の作製……８６
５．２．２　高分子固体電解質の調製……８６
５．３　実験方法……８６
５．３．１　ポリアニリン電極及び高分子固体電解質の評価……８６

５．３．２　ペーパー二次電池の作製及び評価……８８
５．４　実験結果及び考察……８９
５．４．１　ポリアニリンの電池特性……８９
５．４．２　ポリアニリンシート電極……９２
５．４．３　高分子固体電解質中での電極反応……９６
５．４．４　ペーパー二次電池特性……９９
５．５　結　言……１０２
第５章参考文献……１０３

第６章　ポリアニリン及び関連導電性高分子の複合化と機能性
６．１　緒　言……１０５
６．２　ゾルーゲル法により作製した導電性高分子／ガラス複合体……１０６
６．２．１　試　料……１０６
６．２．２　実験方法……１０７
６．２．３　実験結果及び考察……１０７
６．３　ポリフランと湿度センサ……１１０
６．３．１　試　料……１１０
６．３．２　実験方法……１１０
６．３．３　実験結果及び考察……１１０
６．４　ベンゼンの電解重合とその物性……１１３
６．４．１　試　料……１１３
６．４．２　実験方法……１１４
６．４．３　実験結果及び考察……１１４
６．６　結　言……１２０
第６章参考文献……１２１

第７章　結　論……１２３

研　究　業　績……１２７

謝　　辞……１３３

内容梗概

本論文は、著者が大阪大学工学部電気工学科に研究生として在籍中行った「導電性高分子の電子物性に関する研究」の成果及び、更にその後、大阪大学工学部電子工学科、吉野勝美教授の指導の下に（株）リコーにおいて行った「導電性高分子の電池への応用」及び「導電性高分子の機能設計」に関する研究成果をまとめたもので、本文６章及び謝辞から構成されている。以下各章ごとに順を追ってその内容の概要を述べる。

第１章　序論

本章では、導電性高分子の導電性の発現と、導電性高分子の化学構造、電子状態及び電気化学的挙動との関係について整理している。さらに導電性高分子の有するさまざまな機能を用いた応用（機能応用）の可能性について概説し、電気、電子材料としての重要性について述べている。また、導電性高分子の一つであり本論文の主たる研究対象であるポリアニリンの研究の現状、導電性高分子としての位置付け、電池材料としての意義について述べ、ポリアニリンの物性研究、応用開発に残されている課題と本研究の目的を明らかにしている。

第２章　ポリアニリンの作製

アニリンの酸化によって得られる重合体は、アニリンブラックとも呼ばれる古くから知られる顔料である。ポリアニリンもまたアニリンが頭ー尾で結合した鎖状高分子で、一般にエメラルジン構造を有すると考えられてきたが、最近では様々な分子構造をとる物質であると考えられるようになった。本章ではアニリンの酸化重合体を作製するための合成法として主に電解酸化重合法を用い、ポリアニリン膜の作製条件、処理方法と化学構造、膜のモルフォロジーの関係について明らかにしている。そして、電池用電極材料として有用なイミノフェニレン構造を有する還元体を得るための作製条件について述べている。さらに、特殊な電解重合の例として従来困難であったアルミニウム基板上への電解重合が可能になったと述べている。

第３章　ポリアニリンのドーピング効果

ポリアニリンは、電解質溶液中での電極反応により不純物のドーピングを行うことによって導電性の錯体を形成する。この電極反応による酸化還元は可逆性が高く、また電気化学的機能応用にとって極めて重要な性質である。本章では、特に非水電解液中でのポリアニリンの電気化学的挙動からポリアニリンのドーピングメカニズムについて考察している。さらに、ドーピングに伴う紫外から近赤外線領域の吸収スペクトルの詳細な測定からポリアニリンのバンド構造を明らかにし、非共役系導電性高分子としてのポリアニリンの電子状態について考察している。また、ポリアニリンの自発的ドーピングを利用して各種のポリアニリン／有機アクセプター錯体を作製し、錯形成における中性、イオン性の観点からドーピング構造を説明できると述べている。

第４章　ポリアニリンの電気的磁気的性質

導電性高分子の電導現象と電子スピン共鳴（ESR）から求められる磁気的性質の間には深い関係があり、これらの関係はソリトン、ポーラロンなどの新しい電子状態の概念の根拠となっている。本章ではポリアニリンの導電率の温度依存性、ESR により求められるスピン密度の温度依存性から、ポリアニリンの電導現象が、他の導電性高分子同様、基本的にはポーラロンモデルによる擬一次元的電導であることが確認されている。また、非水電解液中での電気化学ドーピングに伴う、導電率及び ESR の詳細な、その場測定が初めて実施されドーピング電位と導電率及び ESR 信号の関係が明らかにされている。さらにこれらの結果からポリアニリンにおける導電機構をポーラロンモデルにより説明できると述べている。

第５章　ポリアニリンの電池特性及び固体二次電池への応用

二次電池、エレクトロクロミック素子等の電気化学素子への応用は導電性高分子の最も期待される応用分野である。しかし、導電性高分子の特徴を生かした電気化学素子を実現するためには高分子自身の機能に加えて実用レベルでの材料の高信頼化、素子の固体化が強く望まれる。本章ではポリアニリンが特に電池用正極として優れた特徴を備えていることを明らかにし、ポリアニリンシート電極の高強度化について検討を行っている。また固体のイオン伝導体である高分子固体電解質とポリアニリンの複合化及びそのドーピング挙動について明らかにしている。そして特にゲル状高分子固体電解質との複合化においては固体系であるにもかかわらず高い電流密度でドーピングが可能であることを見い出していると述べている。さらに、これらの結果を基に、高いモルフォロジーを有する高強度ポリアニリンシートとゲル状高分子固体電解質を用いた全固体ペーパー二次電池を設計、製作し、実用的なレベルでの電池性能を明らかにしている。

第６章　ポリアニリン及び関連導電性高分子の複合化と機能性

新規に合成される導電性高分子には、新しい機能の発現が期待されるが、他の材料との複合化によっても多くの機能発現が期待できる。本章では導電性高分子としてポリジメトキシアニリン、ポリピロール、ポリフラン、ポリパラフェニレンの各導電性高分子について研究過程で見いだされている研究成果について述べている。複合化については、ゾルーゲル法を用いることにより導電性高分子とガラスの複合体の作製が可能であることを述べ、その電気的光学的性質を明らかにしている。また、新しい機能としては電解酸化重合で得られるポリフラン膜の導電率が、湿度に対して大きく変化することが見いだされたと述べている。さらにベンゼンの電解重合では高重合度の膜状ポリパラフェニレンの合成に成功し、ｎ型導電性高分子材料としての可能性を見いだしたと述べている。

第７章　結論

本章では導電性高分子ポリアニリンの化学構造、電気化学ドーピングと電子状態、電気的磁気的性質、電池応用に関する第２章から第５章までの研究成果と第６章のそれに関連した導電性高分子の研究成果を要約し記述している。

第1章　序論

1．1　緒　言

高分子材料は日常生活に使われる容器、包装材料、電線被覆絶縁材料から電子機器の筐体、IC，LSIの絶縁膜に至るまで広く工業材料として実用化されている。そしてこれまで高分子の電気的性質は主として絶縁性材料という観点から明かにされてきた。しかし、近年電子材料への要求が高度化するのに伴い、高分子材料にも導電性を始めとする様々な機能が求められるようになり、その研究は急速に活気を呈してきている[1~3]。高分子材料中に炭素体、金属粉体を分散した複合材料系導電性プラスチックは、電磁波シールド材料、タッチキーボード材料などに広く実用化されるようになった。また、高分子それ自体が電気を通すという、従来の概念をくつがえす高分子も現われた。一般に、導電率が高く、その導電メカニズムが高分子それ自体の構造に由来する場合、これらの高分子は導電性高分子と呼ばれている。

導電性高分子は、低次元電導体として機能性有機材料の歴史の中で位置付けられる。1950年代になって芳香族化合物錯体の半導性が知られるようになり、有機物質で半導体を作り出そうとする試みが始まった[4]。この一連の研究により、ベンゼンからグラファイトに至る縮合多環芳香族炭化水素化合物の半導性が見いだされ、有機半導体と名付けられた。1960年代には電子受容性化合物であるテトラシアノキノジメタン（TCNQ）が合成され、テトラチアフルバレン（TTF）と TCNQ の電荷移動錯体（TTF-TCNQ 錯体）の一次元電導性が注目されるようになった[5]。1964年には W. A. Little によって全く新しいメカニズム（電子分極を介した電子対形成：エキシトンモデル）による超伝導体に関するモデルが発表され[6]、 Ginzburg らによって発展拡張された[7]。BCS 理論が超伝導の臨界温度の上限を 30 K 内外と予測しているのに対して、Little による超伝導体モデルは高温超伝導の機構を示唆するものであり、当時最も可能性が高いものと考えられた。その後、ポリチアジルにおいて高分子では初めての超伝導（0.3 K）が確認された[8]。さらに、1980年にはテトラメチルテトラセレナフルバレン（TMTSF）錯体で有機物として初めて超伝導が観測されたが[9]、いずれも極低温でのみ観測されるに過ぎず、Little による超伝導モデルは未だ実現されていない。こうした有機導電体研究の流れの中で、本質的に電子伝導性を有する有機導電性高分子が、低次元電導体として注目されるようになってきた。1971年、白川らは物性測定に好都合なポリアセチレンのフィルム状合成に成功し[10]、ポリアセチレンの物性研究を発展させる大きな引き金となった。さらに、1976年にはポリアセチレンのドーピングによる絶縁体－金属転移が発見さた[11]。その後、多くの有機高分子がドーピングにより金属的な導電体になることが見いだされた。ごく最近では、銅に匹敵する導電率を有するポリアセチレンが合成されるまでに到っている[12]。

導電性高分子の多くは、分子鎖全体に π 電子系が拡がった構造を有している。カーボン、金属等の導電性粉体をプラスチックに分散した複合材料系導電性プラスチックでは、導電性粒子間のパーコレーションによって発現しているのに対し、導電性高分子の導電性の起源は π 電子共役構造

の存在にあり、π 電子の非局在化によって発現しているものと考えられている。一次元性の強い直鎖状導電性高分子では理想的には金属的な電導を示すはずである。しかし、現実には室温で絶縁体又は半導体として振る舞い、ほとんどのものはドナー性あるいはアクセプター性の不純物をドーピングすることによって錯体を形成し、初めて金属的な電導を示すようになる。これに対して二次元性の強い材料、即ちグラファイトの様に π 電子が平面状に広がったものでは、金属あるいは半金属の性質を示すものが多い。この他、最近ではポリシランのような σ 電子共役系により導電性を示す高分子も見いだされている[13]。これらの導電性高分子の電子構造は導電性のみならず、光学的性質、磁気的性質などとも密接に関係しており、導電性高分子の機能設計において最も重要な役割を演じていると言える[14]。主な導電性高分子を図1-1 に示した。

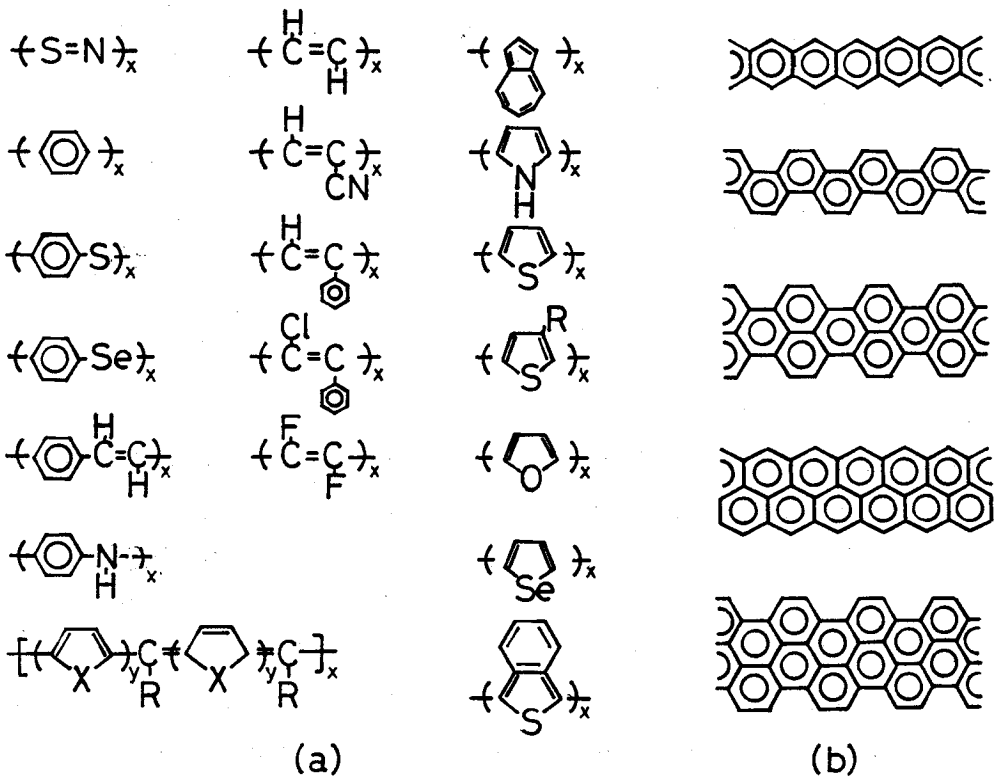


図1-1 代表的な導電性高分子の分子構造

(a)鎖状導電性高分子 (b)平面状導電性高分子

1．2　導電性高分子の電子物性及び機能応用

1．2．1　導電性高分子の電子物性

導電性高分子の電子伝導の主たる担い手は π 電子であるため、導電性高分子は一般に π 電子共役系の発達した高分子である。最も単純な π 電子共役構造を持つ有機高分子としてポリアセチレンが挙げられる。その骨格構造は、sp^2 混成軌道による二重結合と σ 結合の共役連鎖により構成されている。ポリアセチレンには図1-2 (a) に示されるようなシス体と (b) に示される様なトランス体の幾何異性体が存在する。トランスポリアセチレンは理想的には π 電子が非局在化した構造をとり、各炭素原子が一個のπ電子を供出して金属的なバンド構造をとり得る。しかし実際にはポリアセチレン自体は電気的に絶縁体であり、不純物のドーピングによって初めて金属的な導電性が発現することが見いだされた[11]。このことは次のように説明される。トランスポリアセチレンが一重結合と二重結合を交互に繰り返すような構造では、炭素間の結合距離は全て同一、a でなく一重結合と二重結合の結合距離には 0.08 Å の差が生じ、ポリアセチレンの化学構造には A 相、B 相のようなエネルギーの等しい二通りの構造が可能となる。この結合交替により格子の周期は 2a となり k＝±π/2a の所にエネルギーギャップが生じるというものである。これは一種のパイエルス (Peierls)

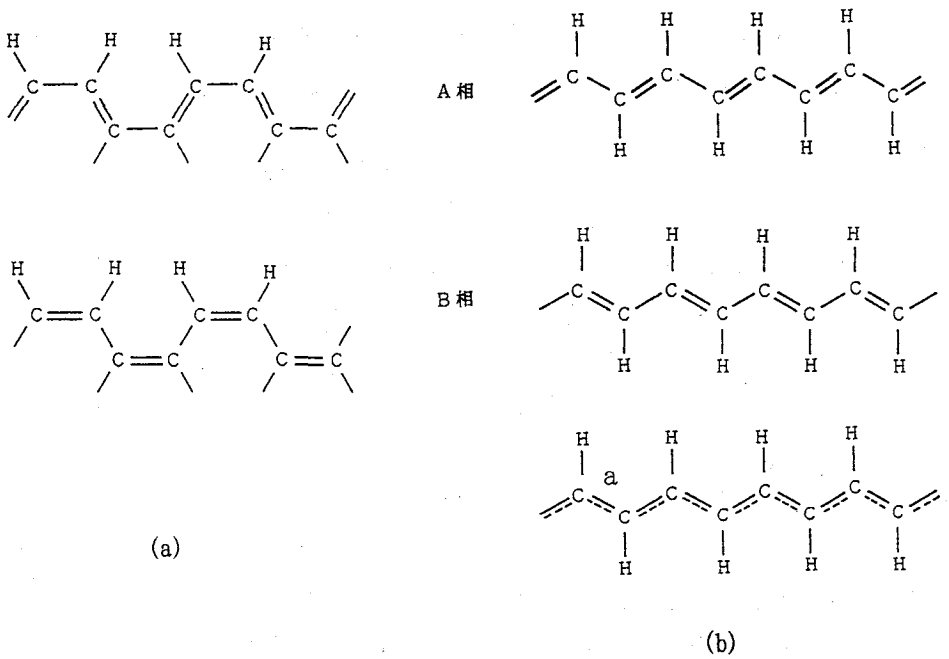


図1-2 ポリアセチレンの構造

(a) シスポリアセチレン　(b) トランスポリアセチレン

転移[15] である。

二重縮退構造をとる一次元物質では二相の境界は非線形方程式で記述することができる[16]。ポリアセチレンの電子状態については、(1) 式に示したように、π 電子のみを取扱った SSH モデルと呼ばれる最も簡単なハミルトニアンが提案された[17]。第一項は格子の運動エネルギー、第二項は炭素原子の平衡点からの変異による歪みエネルギー、そして第三項はπ電子の移動のし易さを表している。

$$H_{ssh}=M/2\Sigma\dot{u}_n^2+K/2\Sigma(u_{n+1}-u_n)^2-\Sigma t_{n,n+1}(C_{n+1,s}C_{n,s}^{+}+C_{n,s}C_{n+1,s}^{+}) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

u は n 番目の炭素原子の1次元方向の変位、M はその質量、K はσボンドの歪みのバネ定数、$C_{n,s}^{+}$、$C_{n,s}$はサイト n でのスピン s の π 電子の生成、消滅演算子を表し、$t_{n,n+1}$はトランスファー積分で (2) 式によって与えられる。これは電子が、隣接炭素間でのみ移動でき、しかも炭素原子が近づけばπ電子の移動確率は大きくなり、その変化分に比例して移り易くなるとする考えである。

$$t_{n,n+1}=t_0-\alpha(u_{n+1}-u_n) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

t_0 はサイト間をホップする強さで第2項によって格子の配置 $(u_{n+1}-u_n)$ に依存しており、α はその結合定数である。この項によって電子ー格子相互作用が取り入れられ、バンドを形成する。t_0 と π バンドの幅 W は $W=4t_0$ で関係づけられる。この結果、パイエルスギャップとして (3) 式が得られる。

$$2\Delta=16t_0\exp[-(1+1/2\lambda)] \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

トランスポリアセチレンの一本の鎖内に存在する A 相と B 相の二相の境界における格子歪みと電子の結合状態には、ソリトンと呼ばれる概念が導入された。ソリトンは 14 個程度の炭素原子に広がっていると予測されており、そのエネルギーレベルはバンドギャップの中央に位置し孤立波として伝播する。図1-3 に示すようにポリアセチレンにはスピン 1/2 を持っている中性ソリトンが存在し、これは一種の欠陥と見なすことができる。ポリアセチレンはドナーまたはアクセプター型の不純物（ドーパント）をドープすることにより金属状態になる。アクセプター型のドーパントをドープすればソリトンはスピンを失い、正の電荷を持つことになる。また、ドナー型のドーパントをドープすれば、やはりスピンを失い今度は負の電荷を持つようになる。これらは荷電ソリトンと呼ばれ、ポリアセチレンの金属的な導電性の発現に寄与すると考えられている。ソリトン以外にも、ドーピングによりポーラロンと呼ばれるラジカルが生成するが、ポーラロンの生成エネルギーはソリトンの生成エネルギーに比べ大きいため、ソリトンが安定となる。

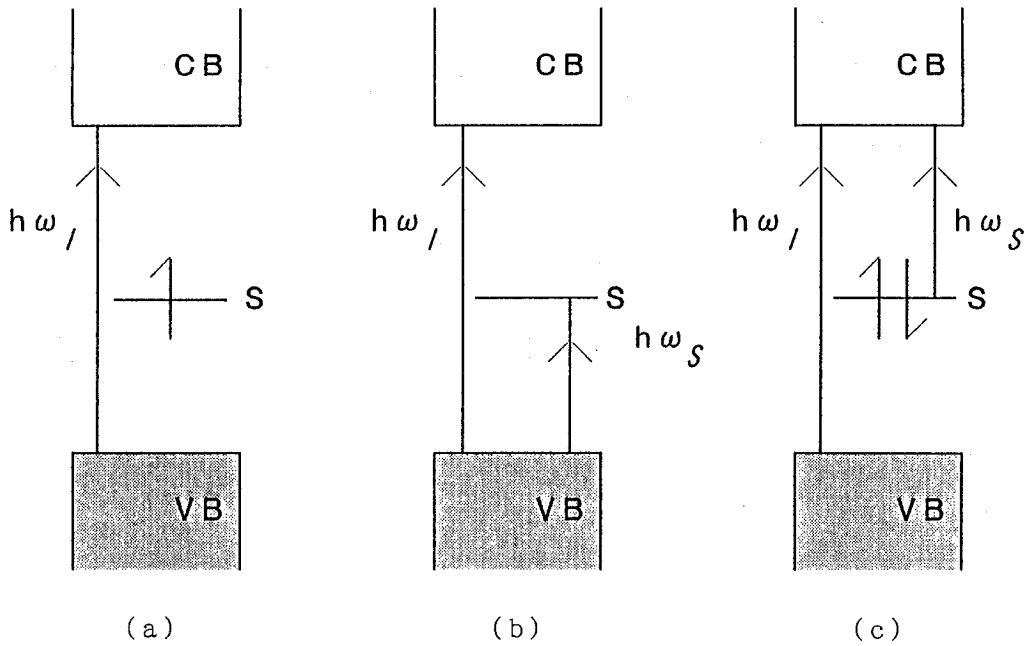


図1-3 ソリトンモデル

(a)中性ソリトン、(b)正の荷電ソリトン、(c)負の荷電ソリトン

ポリアセチレン以外の π 電子共役系を有する鎖状導電性高分子も結合交替によりエネルギーギャップが生じ、高分子骨格それ自体に基づく電気的な性質は絶縁性乃至半導性を示す。しかし、これに不純物をドープするとポリアセチレンと同様に、金属並の高い導電性を示すようになる。ポリアセチレンでは図1-2 に示した様に、A 相と B 相の基底状態のエネルギーは等価（縮退系）であった。しかし、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン等の導電性高分子ではベンゼノイド構造とキノイド構造の二つの構造による結合交替が考えられ、一般に前者が安定構造となるので、この構造はエネルギー的に非等価（非縮退系）になる。ポリアセチレンの様な縮退系では、中性ソリトン、荷電ソリトンによって、その電子構造がかなりの程度まで説明できたが、ポリパラフェニレン、ポリチオフェンの様な非縮退系では、ソリトンは存在しないため、ポーラロン、バイポーラロンが重要な役割を演じていると考えられている[18]。非縮退系の導電性高分子にアクセプターをドープすると一個の電子が引き抜かれ、その周辺で二重結合の組替えが起こりキノイド構造が形成される。この構造には無理があるためスピン 1/2 の正電荷を持ったポーラロンが生成する。ポーラロンは対を形成し、より安定なバイポーラロンとなる。バンド構造におけるポーラロン準位を図1-4 に示した。ポーラロン、バイポーラロンの生成によってエネルギーギャップ内には結合性のポーラロン、バイポー

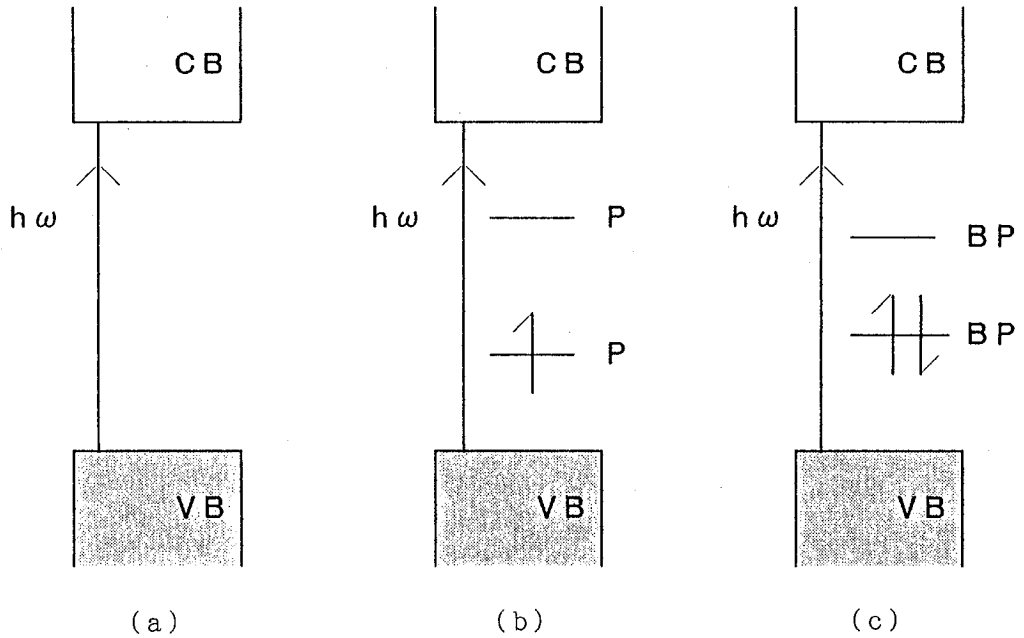


図1-4 ポーラロンモデル

(a)中性、(b)ポーラロン、(c)バイポーラロン

ラロン準位（P、BP）と反結合性のポーラロン、バイポーラロン準位（P*、BP*）が生成する。アクセプターの替わりにドナーがドープされた場合には負のポーラロンとなる。ポーラロン、バイポーラロンは高分子鎖が電荷の授受を行うことによってその周辺の原子間距離、格子が歪んだ状態であり、高濃度のドーピングでは歪みが全空間に及んで、ポーラロンバンドを形成する。導電性高分子におけるポーラロン、バイポーラロンは、無機のイオン性結晶におけるものとは厳密には異なるが、格子を歪ませた分極性の安定化状態という点で共通性がある。ソリトンは SSH モデルによって記述されたがポーラロンの解析的な取扱いは TLM 連続体モデルによって行われている[19]。導電性高分子におけるポーラロンモデルの妥当性は、それぞれの状態間の光学吸収スペクトルによって調べられているが、ポーラロン状態の形成にはドーパントを必ずしも必要としない。即ち、光あるいは圧力、延伸などの機械的歪によっても、高分子鎖に歪みが生じてポーラロンが生成することが確認されており、このことはポーラロンの本質を理解する上で注目すべき事実である[20]。ポーラロンの生成過程や安定性は導電性高分子の化学構造、ドーパントの種類、周囲の環境によってかなりの程度影響されると考えられている。

1．2．2　導電性高分子の電導機構

多くの導電性高分子は、ドーピングにより導電率、磁化率、光学スペクトルの劇的な変化を伴って絶縁体－金属転移を引き起こす。この場合、鎖間相互作用の強い高分子ほどより金属的となる。導電性高分子の最終的に到達する最高の導電率は、高分子の化学構造、高分子鎖の重合度、高次構造、ドーパントとの相互作用など、さまざまな要因によって決定されると考えられる。例えば、ポリアセチレンでは銅並の導電率が達成されているが、このような高い導電性を示すポリアセチレンでは高い配向性を示し、sp^3 混成軌道の存在はほとんど認められないとされている。従って導電性高分子の真の金属としての姿は、高分子合成の進歩と共に今後さらに明らかにされていくものと思われる。

無機半導体のドーピングが結晶格子中の原子の置換によって行われるのに対して、導電性高分子のドーピングは高分子とドーパントとの間の電荷移動に基づいて行なわれ、導電率はわずかのドーピングにより十桁以上も急激に増加する。またポリアセチレンではドーパント濃度の増加に伴いキャリア移動度も増加することが報告されているが、その理由については十分に明らかでない。ドーピングは導電性高分子の最高被占準位から電子を引き抜く酸化反応、または最低空準位に電子を与える還元反応である。ドーパントは電子移動反応により高分子鎖と錯体を形成し、その近傍に存在する。導電性高分子のドーピングにより得られた錯体の安定性は、高分子とドーパントのイオン化ポテンシャルと電子親和力の関係に大きく影響される。この点において導電性高分子のドーピングは有機電荷移動錯体の錯形成反応に類似していると言える。

導電性高分子の導電性は、ドーピングによって生成したソリトンやバイポーラロンあるいはこれによって非局在化した π 電子が電位勾配に沿って移動することにより発現すると考えられている。金属や高濃度にドープされた半導体では自由なキャリヤが豊富に存在するためキャリヤ密度の温度依存性は考えなくてよい。その代わりにキャリヤの散乱に基づく移動度の温度依存性が現われる。これに対して導電性高分子は一般に結晶性が低く、キャリヤは隣り合うサイト間をホッピングで移動すると考えられる。実際、多くの導電性高分子では高濃度にドープされた金属状態であっても常温付近では導電率の温度依存性はアレニウス（Arrhenius）型となり、正の活性化エネルギーを示す。低温域での導電率の温度依存性から、導電性高分子はキャリヤが高分子主鎖方向に沿って移動する擬一次元電導体と考えることができる。擬一次元物質の導電性は、主鎖方向には自由電子的に、主鎖と垂直方向にはホッピング的に起こっている。導電性高分子では高分子鎖は有限であるから分子端が存在し、また構造欠陥も多いと考えられる。このような場所では、ソリトン、ポーラロンはホッピングして隣の鎖に移動し、ホッピングのエネルギーは熱エネルギーによって供給される。このような状況は VRH（Variable Range Hopping）モデル（(4) 式）によって表される場合もあるが[21]、異なったメカニズムであるという考え方もあり、まだ充分に明らかになっていない。

$$\sigma \propto \exp(-CT^{-1/(1+d)}) \quad \cdots\cdots (4)$$

(4)式で C はフェルミ準位の状態密度及び局在長により決まる定数、d はホッピングの次元である。d は三次元導電体では 3、二次元導電体では 2 となる。

導電性高分子の導電機構及び金属状態の電子構造は、分子構造によって大きく異なり、また高次構造の影響も大きく受けると考えられているが[22]、その詳細についてはまだ不明な点が多い。

1．2．3　導電性高分子の電極反応

導電性高分子材料の絶縁体－金属転移はドーピングにより引き起こされる。ドーピングは基本的には可逆な現象であり、電解質溶液中での電極反応[23] によっても達成され得る。電極反応によるドーピングは電気化学ドーピングと呼ばれ、導電性高分子を作用極として対極との間に電界を印加することによって導電性高分子とイオン性不純物との間に錯体を形成させる方法である。ドーピングによって導電性高分子の化学ポテンシャルは変化し、それに伴って電子物性も共に変化する[24]。一般的に ne の電荷を持つイオン 1 モルを、内部電位が ϕ であるような i 相の中に運び込むための仕事（電気化学ポテンシャル）$\overline{\mu}_i$ は、化学ポテンシャル μ_i と内部電位 ϕ によって (5) 式で表される。

$$\overline{\mu}_i = \mu_i + nF\phi \quad \cdots\cdots (5)$$

n はイオンの電荷、F はファラデー定数である。従って、電解質系では、活量 a_i を用いて

$$\overline{\mu}_i = \mu_i^{\circ} + RT \cdot \ln a_i + nF\phi \quad \cdots\cdots (6)$$

と表される。ここで μ_i° は標準化学ポテンシャル、R は気体定数、T は温度である。(6) 式の活量はドープされるべき導電性高分子の濃度に対応していると考えられる。導電性高分子の持つ電位は、半波電位として基準電極との電位差によって実測される。導電性高分子と電解液の界面での平衡については、あまり深い議論はされていないため、導電性高分子の電気化学的な取扱いの詳細については不明な点も多い。

有機物の還元半波電位と分子軌道法から求められる最低空準位エネルギー（LUMO）とは直線関係にあることが明らかにされているが[25]、導電性高分子のイオン化ポテンシャルと電子親和力も、電気化学的酸化還元反応における半波電位にほぼ対応していると考えられる。ルイス酸、ルイス塩基との接触等により行われる化学ドーピングではドナー又はアクセプターと導電性高分子との間には電荷移動により錯形成が行われ、一種の混合原子価状態が形成される。これに対して電気化学ドーピングでは、外部回路を通じて電荷の移動があるため、得られる錯体はほぼ完全に電荷

分離をしたイオン性錯体を形成する。導電性高分子の酸化反応によるアニオンのドーピング電位は外部回路を通じて最高非占準位（HOMO）から電子を引き抜く電位であり、導電性高分子のイオン化ポテンシャルに対応している。また還元反応によるカチオンのドーピング電位は最低空準位（LUMO）に電子が注入される電位であり、高分子の電子親和力に対応していると考えられる。そして、アニオン（陰イオン）のドーピング電位とカチオン（陽イオン）のドーピング電位の差は LUMO（伝導帯）と HOMO（価電子帯）の差、即ちバンドギャップと考えることができる。電気化学的ドーピングによるカチオンドープは、ポリチオフェン、ポリチェニレンビニレンなどの一部の導電性高分子において観測されているが、これらの高分子のアニオンのドーピング電位とカチオンのドーピング電位の差はエネルギーギャップにほぼ一致している[26]。多くの導電性高分子の UV-NIR スペクトルには、HOMO と LUMO との間の電子遷移に対応した吸収が現われバンドギャップに一致しているが、電気化学ドーピングに伴う電子状態が変化することにより電子スペクトルも大きく変化する。この変化の様子はドーピング電位の制御によって詳細に調べることができる[27]。

電極反応における電極電位は一般にネルンスト（Nernst）の式に従うと考えられるが、イオン交換樹脂膜のような一部のイオン群が電極に固定された系ではドンナン（Donnan）平衡系が成立ちドンナン電位を示すようになる[28]。導電性高分子においても、このような例としてプロトン酸中におけるポリアニリンのドンナン平衡現象が報告されている[29]。

１．２．４．導電性高分子の機能応用

導電性高分子は電導体としての応用の他にも、さまざまな機能を用いた応用（機能応用）が検討されている。高い導電率という点からは、ポリアセチレンで $5X10^5$ S/cm という値が報告されており、この値は単位重量当りの導電率、即ち Figure of Merit で比べると銅を上まわっている。導電性高分子は当初、不安定で機械的には弱い材料と考えられていたが、研究が進むにつれて高い安定性をもつものも数多く合成され、また意外に高い機械的強度、高い弾性率を有している事が明らかになってきた。例えば、ポリピロールフィルムの機械強度は芳香族スルホン酸をドーパントとすることにより増大する。特に延伸した試料では、ポリエチレン、ポリスチレンのような通常の絶縁性高分子よりも高い引っ張り強度を有している[30]。最近、可溶性、可融性導電性高分子としてポリ（3-アルキルチオフェン）が合成され、その加工性が注目されるようになった[31]。ポリアニリンについても、N-メチルピロリドン、ギ酸等に溶解することが見いだされ、塗布成膜により強靭なフィルムが開発されている[32]。また、ポリアリーレンビニレンは前駆体が可溶性であるため任意の形状に加工でき、加熱することで不溶性の導電性高分子になる[33]。こうした導電性高分子の金属及びプラスチックとしての性質を利用して、導電性筐体、線材への成型、透明導電性薄膜、立体配線、プリント回路、電磁波遮蔽等への応用展開が可能である[34~37]。これに対して金属としての応用以外にも二次電池[38~40]、エレクトロクロミック素子[41~43]、センサ[44~46]、半導体素子[47~50]、コンデンサ[51]、太陽電池[52~53]等の機能デ

バイスへの応用が期待されている。特に、電気化学ドーピングによるケミカルポテンシャルの変化を利用した二次電池は導電性高分子の最も有望な応用として注目されている。

導電性高分子の二次電池への応用は、1980年に A. G. MacDiarmid らによってポリアセチレンを電極とした二次電池が発表されたのを機に注目されるようになった[38]。電池材料として、軽量で高出力密度等の特徴を有する他、材料固有の性質である導電性により集電性に優れ、また電極としての成型加工性も良好であるなど、無機材料にはない特徴が期待できる。しかし、ポリアセチレンを用いた二次電池は、材料の不安定さから二次電池としての充分なサイクル寿命は得られず、今だ実用化には至っていない。しかし、ポリアセチレンに替る多くの導電性高分子が電極材料として研究され[3]、ポリアニリン[37]、ポリアセン[38]を電極活物質としたコイン型小型リチウム二次電池が実用化されるに至っている。その後導電性高分子は、重量エネルギー密度は高い反面、材料の密度が低いために、体積エネルギー密度が低いという欠点が指摘された。また、重量エネルギー密度についても電極に吸蔵されるイオンは電解液中の電解質イオンから補われるためリチウム挿入型正極を用いた場合に比べて実質的な重量効率では不利であることが明らかにされた[54]。このような理由から導電性高分子の電池電極としての応用は期待されていた程の発展には至っていない。導電性高分子が電池用電極として本格的に使用されるには、高分子としての特徴を活かした用途への展開が望まれる。

電気化学ドーピングを用いたデバイスとしては二次電池の他にも導電性の変化を利用した電流増幅素子が提案されている。この素子は電界効果型トランジスタ（FET）に類似の動作を示すことから電気化学 FET[55]と呼ばれている。

導電性高分子はドーピングによる電子状態の変化から光学スペクトルが著しく変化する。この現象を利用した光スイッチ[56]、ディスプレイ[41~43]が提案され、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンを始め種々の導電性薄膜についてドーピング安定性が調べられている。こうした電気化学素子の実現のためには導電性高分子の電極反応に対する構造安定性が要求される。導電性高分子の構造安定性はその作製条件、電気化学系の選択、素子の動作条件等によって大きく変化するため実用化レベルでの検討は今だ充分であるとは言えない状況にある。

1．3　本研究の目的

ポリアニリンは他の共役系導電性高分子と同様、ドーピングにより絶縁体－金属転移を引き起こすことから多くの機能応用が期待されている。ポリアニリンは当初、図1-5 に示されている QN 型の π 電子共役構造をとると考えられていたが、研究が進むにつれてポリアニリンの還元構造は一つの状態のみでは説明できないことがわかってきた。即ちポリアニリンはその作製方法、処理方法などにより QN 型、QN-BNH 型、BNH 型などの様々な構造をとり得る。このような微妙な構造の変化は現在の分析技術では完全に特定することは困難であり、特に導電機構については不明な点が多く

その解明が急がれている。またポリアニリンは導電性高分子の中でも極めて高い安定性を示し、原料となるアニリンが安価であることから、工業材料としても産業上の重要な位置を占めつつある。このようにポリアニリンは基礎、応用の両面から極めて重要な導電性高分子であると言える。一方、ポリアニリンはコイン型二次電池の電極として実用化されているが、高分子としての特徴は充分に活かされていない。本研究においては、導電性高分子ポリアニリンの電気化学ドーピングに伴う物性変化を明らかにし、この結果を基に電気化学デバイス、特に導電性高分子ポリアニリンの高分子としての特徴を活かしたペーパー型二次電池の実用レベルでの検討を行なうことを目的とした。さらに、具体的には、

① ポリアニリンの化学構造と基礎物性の関係を明らかにする

② 従来、電解重合法においてポリアニリンの膜状重合体を得ることは極めて難しかったが、実用に耐え得るポリアニリン電極シートの作製方法を確立する

③ 非水電解液中でのドーピング挙動、それに伴う物性変化について詳細な検討を行ないポリアニリンの電子構造、導電機構について明らかにし電極としての最適化を行なう

④ ペーパー二次電池を実現するために電池の固体化という新たな技術課題についても検討を行ない、ポリアニリンの高分子固体電解質中でのドーピング挙動について明らかにする

⑤ これらの結果を基に実用レベルでの電池実装を行ないペーパー二次電池の性能を明らかにすることを目的とした。

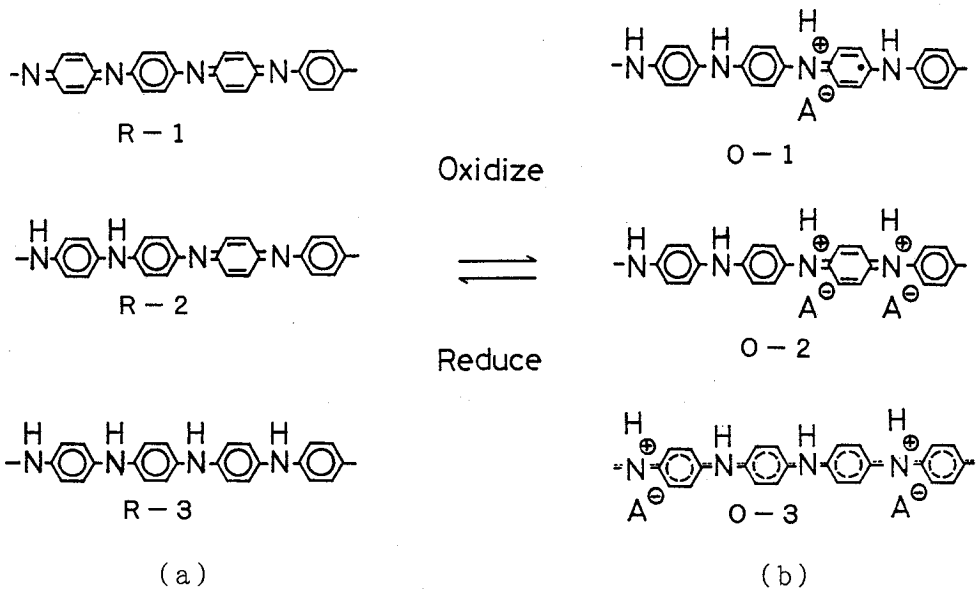


図1-5 PANI の構造

(a)還元状態の構造　(b)酸化状態の構造

第１章参考文献

1) 吉野勝美　電気学会雑誌：105(1985)1050

2) 吉野勝美　編著：”導電性高分子の基礎と応用”（アイビーシー,1988)

3) 吉野勝美　著：”分子とエレクトロニクス”（産業図書,1991)

4) H. Akamatsu and H. Inokuchi : J. Chem. Phys., 18(1950)810

5) D. S. Adker and R. J. Harderetol : J. Am. Chem. Soc., 82(1960)6408

6) W. A. Little : Phys. Rev., A134(1964)1416

7) Ginzburg and P. N. Lebedev : Contemp. Phys., 9(1968)355

8) R. L. Greene, G. B. Street and L. J. Suter : Phys. Rev. Lett., 35(1975)577

9) D. Jerome, A. Mazuad, M. Ribaut and K. Bechgaad : J. Phys. (Paris) Lett., 41(1980)L95

10) H. Shirakawa and Ikeda : Polym. J. 2(1971)231

11) H. Shirakawa, E. J. Louis and A. G. MacDiarmid : J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1977)578

12) H. Naarman and N. Theophilou : Synth. Met., 22(1987)1

13) R. G. Kepler : Synth. Met., 28(1986)C573-C580

14) 吉野勝美/編著："電子･光機能性高分子"(講談社サイエンティフィク,1989)

15) R. E. Peirls : "Quantum Theary of Solids"(Clarendon Press, Oxford 1955)

16) J. A. Krunhansl and J. R. Schrieffer : Phys. Rev., 11B(1975)3535

17) W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger : Phys. Rev. Lett., 42(1979)1983

18) J. C. Scott, P. Pflunger, M. Krounbi and G. B. Street : Phys. Rev., B28(1983) 2140

19) H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki : Phys. Rev., B21(1980)2388

20) K. Yoshino, S. Nakajima and R. Sugimoto : Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988)L458

21) N. F. Mott, E. A. Davis : Electronic Processes in Non-Cristalline Materials, 2nd Ed., Clarendon, (1979)32

22) H. Shirakawa and S. Ikeda : Synth. Met., 1(1979/80)175

23) P. J. Nigrey, A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger : J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1979)594

24) 逢坂哲彌，小山昇，大坂武男 著：”電気化学法基礎測定マニュアル"(講談社サイエンティフィク,1989)

25) 佐々木和夫，丸内淳堯 著：”電極反応入門”（化学同人,1980)

26) K. Kaneto, S. Ura, K. Yoshino and Y. Inuishi : Jpn. J. Appl. Phys., 23(1984) L189

27) K. Kaneto, G. Ishii and K. Yoshino : Jpn. J. Appl. Phys., 24(1985)L320

28) 花井哲也；”膜とイオン"(化学同人,1978)

29) A. Ray, A. F. Richter and A. G. MacDiarmid : Synth. Met., 29(1989)E151

30) M. Satoh, M. Tabata, K. Kaneto and K. Yoshino : Synth. Met., 14(1986)289
31) R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu and K. Yoshino : Chem. Express, 1(1986)635
32) A. P. Monkman and P. Adams : Synth. Met., 41-43(1991)627
33) I. Murase et al. : Polym. Comm., 25(1984)327
34) T. Ojio and S. Miyata : Polym. J., 18(1986)95
35) K. Yoshino, S. Nakajima, M. Fujii and S. Sugimoto : Polym. Commun., (1987)28
36) K. Yoshino, M. Tabata, K. Kaneto and T. Ohsawa : Jpn. J. Appl. Phys., 24(1985) 9
37) M. Hikita, O. Niwa, A. Sugita and T. Tamamura : Jpn. J. Appl. Phys., 24(1985) L79
38) P. J. Nigrey, D. MacInnes Jr., D. P. Nairns and A. G. Macdiarmid : J. Electrochem. Soc., 128(1981)1651
39) T. Nakajima and T. Kawagoe : Synth. met., 28, 1/2(1989)C629-C638
40) S. Yata, Y. Hato, K. Sakurai, T. Osaki, K. Tanaka and T. Yamabe : Synth. met., 18, 1-3(1987)645
41) K. Kaneto, H. Agawa and K. Yoshino : J. Appl. Phys., 61(1987)1197
42) T. Kobayashi, H. Yoneyama and H. Tamura : J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 161(1984)419
43) F. Garnier, G. Tourillon, M. Gazard and J. Dubois : J. Electroanal. Chem., 184(1983)299
44) K. Yoshino, H. Nalwa, J. G. Rabe and W. F. Schmidt : Polym. Commun., 26(1985)103
45) T. Ohsawa, K. Kaneto and K. Yoshino : Jpn. J. Appl. Phys., 23(1984)L663
46) N. Foulds, C. Low : J. Chem. Soc. Faraday Trans., I, 82(1986)1259
47) S. Takeda, K. Kaneto and K. Yoshino : Chem. Express, 1(1986)383
48) K. Yoshino, K. Kaneto and S. Takeda : Synth. Met., 18(1987)741
49) H. Koezuka, A. Tsumura and T. Ando : Synth. Met., 18(1987)699
50) H. Koezuka et al. : J. Appl. Phys., 54(1983)2511
51) Y. Kudoh, S. Tsuchiya, T. Kojima, M. Fukuyama and S. Yoshimura : Synth. Met., 41(1991)1133
52) T. Tani, P. M. Grant, W. D. Gill, G. B. Street and T. C. Clark : Solid State Commun., 23(1980)499
53) K. Kaneto, G. Ishii and K. Yoshino : Jpn. J. Appl. Phys., 24(1985)L320
54) 金藤敬一，吉田仰，工藤徹一，古川修弘，岩堀徹：”日経ニューマテリアル”，1987年10月5日号，76
55) S. I. Chao and M. S. Wrighton : J. Am. Chem. Soc., 106(1984)7389
56) K. Yoshino, K. Kaneto and Y. Inuishi : Jpn. J. Appl. Phys., 22(1983)L157

第２章　ポリアニリンの作製

2．1 緒 言

導電性高分子はラジカル重合、フリーデルクラフツ反応による縮重合、チーグラーナッタ触媒による触媒重合などの化学重合法の他、電極反応を利用した電解重合法によって作製される。電解重合の場合、重合反応は電極表面で進行するため重合体は電極表面に析出し膜の形で得られることが多い。従って電解重合法は、真空蒸着法やプラズマ重合法などと共に有機薄膜作製法のひとつとして今後の発展が期待できる[1]。電解による高分子合成は古くから関心が持たれ、メタクリル酸やスチレンなどのビニル化合物、テトラヒドロフランなどの重合例が知られている[2]。しかし、得られた薄膜は絶縁体であるため膜の析出により電極表面は絶縁化し重合は停止する。これに対して導電性高分子では、重合物は電導体として得られるため重合反応は停止することなく進行し、自立性膜が得られる場合が多い。

電解重合法は、電極表面上で単量体を電気化学的に酸化あるいは還元して反応活性種を生じさせることにより高分子化合物を合成する手法である。一般に化学反応が熱的な副反応を伴う場合が多いのに対して、電解反応は物質固有の酸化還元電位を用いるため極めて純粋な反応であるとされている。電解重合法は、溶媒に単量体と支持電解質とを加えた溶液に、作用極及び対極よりなる一対の電極と必要により参照極を挿入し、作用極と対極間に電気エネルギーを与えて作用極上に目的の重合体を得る方法である。電解重合法により膜状の導電性高分子の作製が可能な単量体として、ピロール[3~4]、チオフェン[5]、フラン[6]などの複素五員環化合物、アニリン[7]、ベンゼン[8~9]などの芳香族化合物、アントラセン、ピレンなどの多核芳香族化合物[10~11]等が挙げられる。これらの単量体の重合反応は、溶媒(水,アセトニトリル,プロピレンカーボネイト等)、支持電解質塩($LiClO_4$, $(C_4H_9)_4NBF_4$, $LiBF_4$ 等)及びその濃度、電解モード(定電位電解，定電圧電解，定電流電解等)、さらには電極の材質(炭素体，Au，Pt，ITO ガラス等)等の条件によって大きく影響を受ける。アニリンの電解酸化重合の試みは古く、1862年には Letheby によって報告され[12]、その後 Diaz らによって重合体の高い導電性が示された[13]。ポリアニリンは一般に、塩酸、硫酸等のプロトン酸の存在下で化学酸化重合又は電解酸化重合により作製されるが、電解重合条件や処理方法によってその化学構造も異なっていると考えられている[14]。電解重合法により作製される多くの導電性高分子は容易に膜状重合体として得られるが、ポリアニリンの膜状重合体を作製することは極めて難しい。

本章では電気化学素子への応用を目的としてポリアニリンの電解重合について、電解重合のパラメータである電解電位、プロトン酸の種類、濃度などの重合条件と重合性、重合膜の性質との関係を明らかにした。

2．2　ポリアニリンの作製及びその構造

本研究では、測定用試料は主に電解重合法を用いて作製している。また比較のために、過硫酸アンモニウムを酸化剤とする化学重合法[14]によっても試料を作製している。ポリアニリンの電解重合は水系、非水系のいずれにおいても可能であり、また単量体としてアニリン以外にもアゾベンゼンを用いる方法等が報告されている[15]。電解重合によって得られたポリアニリンの還元体構造は、窒素のプロトネーションにより第１章の図1-5 で示したように QN 型(PERNIGRANILINE)、BNH 型(LEUCO-EMERALDINE)、QN-BNH 型(EMERALDINE) 等の構造を取り得るが[16]、BNH 型構造では π 電子共役鎖による結合交替をとることはできない。本節においてはポリアニリンの作製条件、表面形態、化学構造について明らかにした。特に硫酸を用いて作製した電解重合ポリアニリンが、DMF、THF 等の有機溶媒に対して不溶性であり、非水電解液中での物性測定用試料として優れていることを示した。

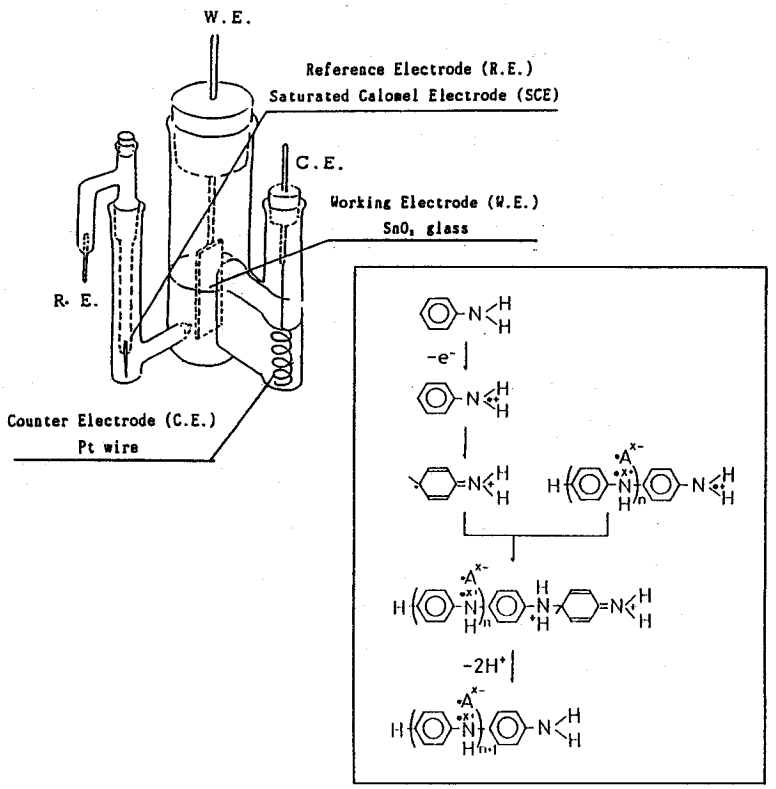


図2-1 電解重合用ガラスセルとアニリンの重合スキーム例

2．2．1　試　料

硫酸、テトラフルオロホウ酸、ヒドラジン類（ヒドラジン、フェニルヒドラジン）、過硫酸アンモニウムは関東化学試薬特級をそのまま使用した。またアニリンは真空精製したものを用いた。

電解重合ポリアニリンはプロトン酸及びアニリンモノマーを純水に溶解した重合液中において作用極として SnO_2 透明ガラス電極、対極として白金ワイヤ、参照極として飽和カロメル電極を具備した図2-1 の電解重合用ガラスセルを用いて定電位電解することによって作製した。

化学重合ポリアニリンはアニリン、硫酸及び過硫酸アンモニウムを用いて図2-2 のスキームに従って作製した。

電解重合により得られた as-grown ポリアニリンは1規定の硫酸水溶液中で −0.3 V vs SCE の電位で電気化学的に還元を行いドーパントを除き、必要に応じて 20 % ヒドラジンのメタノール／水（重量比 1:1 ）溶液に一定時間浸漬して化学還元処理を行うことにより還元体とした。化学重合ポリアニリンについては化学還元処理のみを行うことにより還元体を得た。

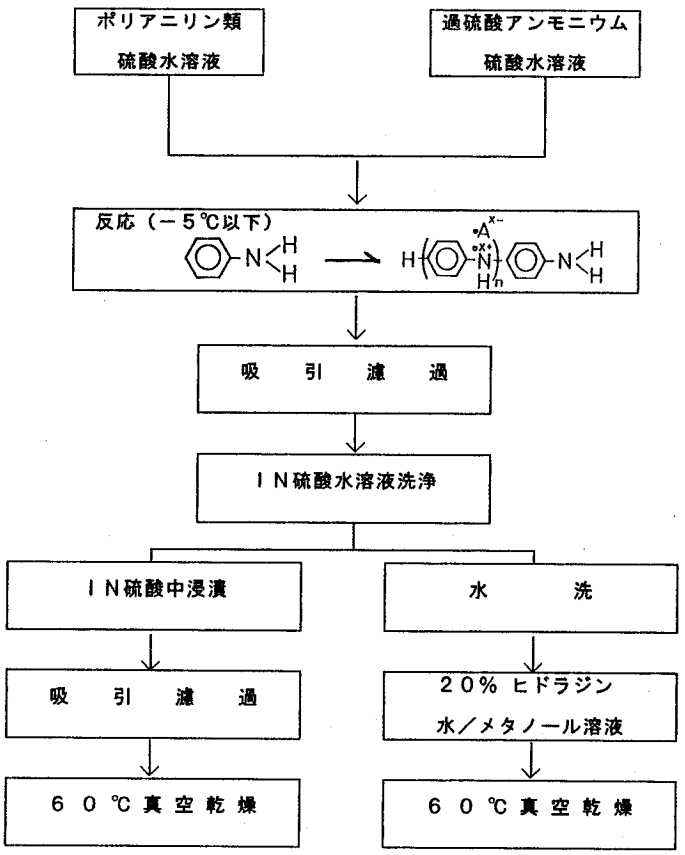


図2-2 化学重合 PANI の作製スキーム

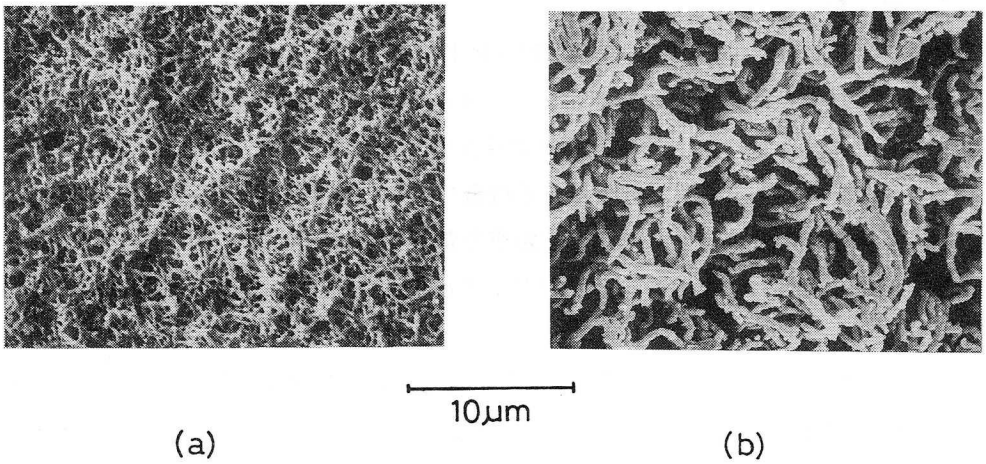


図2-3 (a) H_2SO_4 (b) HBF_4 を用いて作製した電解重合 PANI の繊維状表面形態（SEM 像）

2．2．2　実験方法

試料の表面状態はエリオニクス社製 EMM-3000 型走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。UV-NIR スペクトルは日立分光光度計 330 及び島津製作所製 UV-3000 により測定した。赤外吸収スペクトル(IR スペクトル)は日本分光 FT/IR-7000 を用いて測定した。導電率の測定は四端子法により行なった。また、ポリアニリンのサイクリックボルタモグラムは東方技研製分極装置 PS-02 を用いて測定した。元素分析は柳本製 CHN コーダー MT-2 型及び MT-5 型を用いて測定した。分子量分布はウォータース社製液体クロマトグラフィー M-6000A を用いてゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定した。

2．2．3　実験結果及び考察

2．2．3．1　電解重合ポリアニリンの作製

電解重合法で作製したポリアニリンは繊維状の形態を有しているが繊維の成長形態は合成に用いた酸の種類により大きく異なる。図2-3 に硫酸及びホウフッ化水素酸を用いて作製したポリアニリンの SEM による表面写真を示した。ホウフッ化水素酸を用いて重合した膜では繊維状構造が発達している様子が観察される。膜の形態は酸の種類だけでなく作製条件によっても変化する。図2-4 は硫酸水溶液中において酸の規定度及び電解電位を変えて作製したポリアニリンの表面 SEM 像である。酸規定度が低いほど繊維は細く、酸規定度が高いほど繊維は太くなり電極面全体に均一な網目構造が発達する様子が観察される。この繊維状形態はポリアニリンの重合初期においては観察されない。図2-5 はポリアニリンの合成における繊維状形態の発達の過程を SEM により観察したものである。

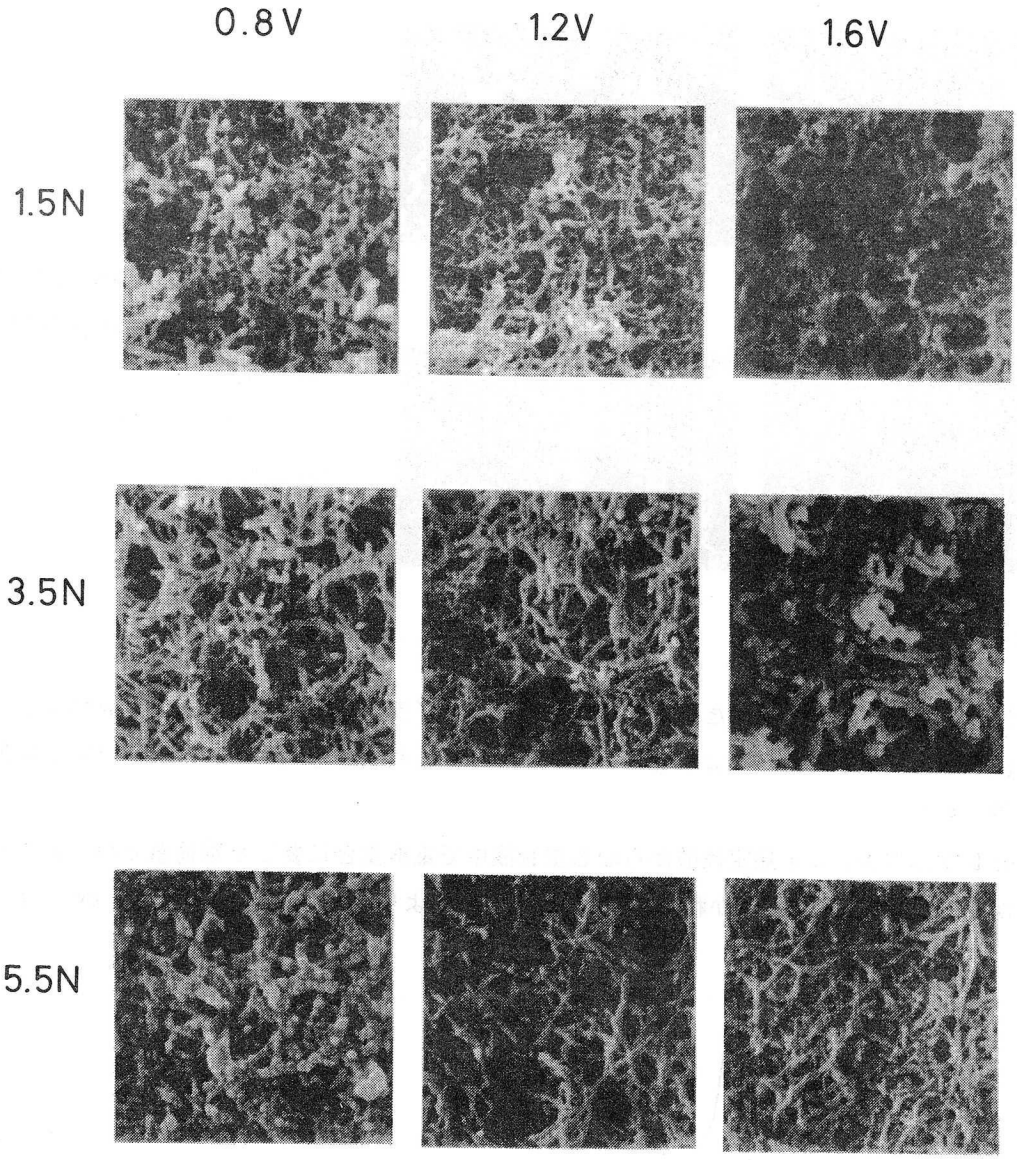


図2-4 硫酸中で作製した電解重合 PANI の電解電位及び硫酸濃度を変えたときの表面形態

重合初期では繊維状の形態は現れず、0.17 C/cm^2 の電荷量に相当する膜厚で繊維状形態の核の生成が見られ、0.5 C/cm^2 程度の電荷量に相当する膜厚で電極面全体がフィブリルで覆われる。このことから、繊維状の形態はポリアニリンの分子構造によるものではなくポリアニリンの電極反応の特徴によるものと考えられる。

ポリアニリンは硫酸イオン（HSO_4^-）と錯体を形成した状態で得られるため as-grown フィルムは 10 S/cm^2 と高い導電率を示す。第１章の図1-5 に示したように、重合直後のポリアニリンは 0-1～0-3 の構造の硫酸塩であると考えられる。硫酸中で作製されたポリアニリンは硫酸水溶液中で電気化学

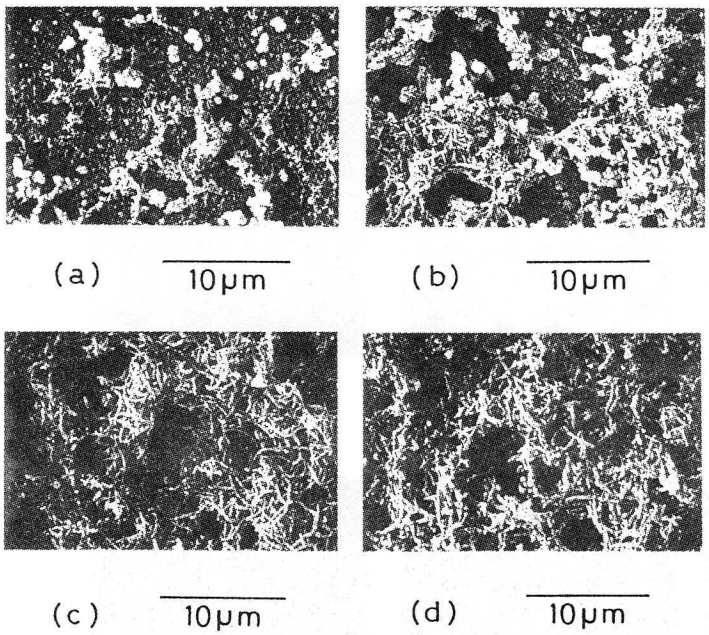


図2-5 電極（SnO_2 透明ガラス電極）表面における電解重合 PANI 膜の成長過程
(a)0.17C/cm^2　(b)0.33C/cm^2
(c)0.5C/cm^2　(d)1.0C/cm^2

的に活性であり、図2-6 に示したサイクリックボルタモグラムから可逆な酸化還元を示すことがわかる。膜内部にドープされたイオンは、−0.4 V vs SCE の電位で電気化学的にはほぼ完全に還元され取り除かれる。

0.5 モル アニリン、5.5 規定硫酸からなる重合液中で電解重合に要した電荷量と得られた重合体の重量から次のような関係が導かれた。アニリンの電解により 1 クーロン当り 0.66 mg のドープさ

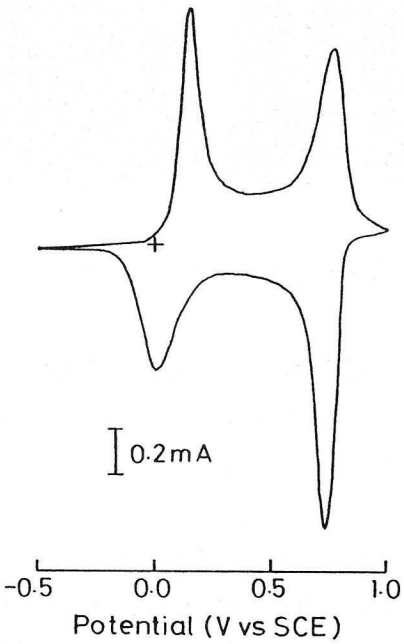


図2-6 硫酸水溶液中における PANI のサイクリックボルタモグラム
電位掃引幅：-0.5〜1.0 V vs SCE
電位掃引速度：25 mV/sec
電解液：1 規定 H_2SO_4 水溶液

れた濃緑色のポリアニリンが得られる。これを 0.3 V vs SCE の電位で電気化学的に脱ドープすると淡黄色となり、その重量は 0.43 mg に減少した。陽極酸化に要した電荷量が 1 クーロンであるのに対して、脱ドーピングに要した電荷量が 0.16 クーロンであるから、ポリアニリン 1 ユニットを C_6H_5N と仮定すると重合反応は重合に要した正味の電荷量(0.84 クーロン)から、二電子反応により進行していると結論できる。この電解による二電子反応は有機化合物に特徴的な電極反応である。

2．2．3．2　ポリアニリンの還元処理

作製直後のポリアニリンは、図1-5 の O-1～O-3 で示されるような構造であると考えられるが、構造の中に電解質イオンを含んでいるため、それを取り除くことによって R-1～R-3 の様なさまざまな還元体構造になると考えられる。ポリアニリンは電気化学還元によって淡黄色（淡黄色ポリアニリン）となる。この場合、ポリアニリンの還元体は脱ドープのメカニズムからは BNH 構造あるいは、ところどころ窒素上のプロトンが欠落した QN-BNH 構造をとると考えられる。この淡黄色ポリアニリンは、保存する雰囲気、処理によりさまざまに色変化する。重合から還元、保存に到る色相変化の様子を図2-7 に示した。淡黄色ポリアニリンもヒドラジン類で処理することにより白色又は灰白色（白色ポリアニリン）となる。化学重合により合成されたものは重合直後のものから酸化剤を洗浄により取り除きヒドラジン溶液に浸漬することにより白色重合体となる。淡黄色ポリアニリン及び白色ポリアニリンは、水、プロピレンカーボネート等の溶媒中あるいは空気中に保存すると青紫色に変化した。また、アンモニア中では紫色に、電解質溶液中では黄緑色となり、真空中においては変化しなかった。図2-8 に、この変化に対応した紫外から近赤外領域の吸収スペクトル（UV-NIR スペクトル）を示した。ポリアニリンの色変化はいくつかの発色団による特性吸収の重ね合わせとして見ることができる。溶媒、アンモニア及び空気中では 550～650 nm に、電解質溶液への浸漬では 700 nm 以上にブロードで強い吸収が観測されるようになる。ポリアニリンはスペクトル変化から見るかぎり、酸素の存在下で白色あるいは淡黄色の状態を保つことはできず、真空中（無酸素下）でのみ安定である。ポリアニリン還元体の元素分析結果を表2-1 に示した。元素分析の結果からは、電解重合、化学重合のいずれの方法で作製された白色ポリアニリンも、ほぼ C_6H_5N の組成式となり、BNH 型構造に帰属される。空気中、あるいは溶媒中に放置されたポリアニリンからは重量比で約 22 % の酸素が検出された。このことは空気中あるいは溶媒中におけるポリアニリンの色変化が酸素によって誘起されていることを示唆しており、酸素は単なる物理吸着をしているのではなく電子状態の変化を伴う錯形成を行なっているものと考えられる。

電解重合膜の FT-IR スペクトルを図2-9 に示した。(a) は電気化学的に脱ドープ処理を行った淡黄色ポリアニリン、(b) は淡黄色ポリアニリンをヒドラジン処理することにより得られた白色ポリアニリン、(c) は白色ポリアニリンを空気中に放置した試料のスペクトルである。(a) では、3446 cm^{-1}、1587 cm^{-1}、1495 cm^{-1}、1302 cm^{-1}、1143 cm^{-1}、800 cm^{-1} に顕著な吸収が見られる。3446 cm^{-1} の吸収は N-H 伸縮振動

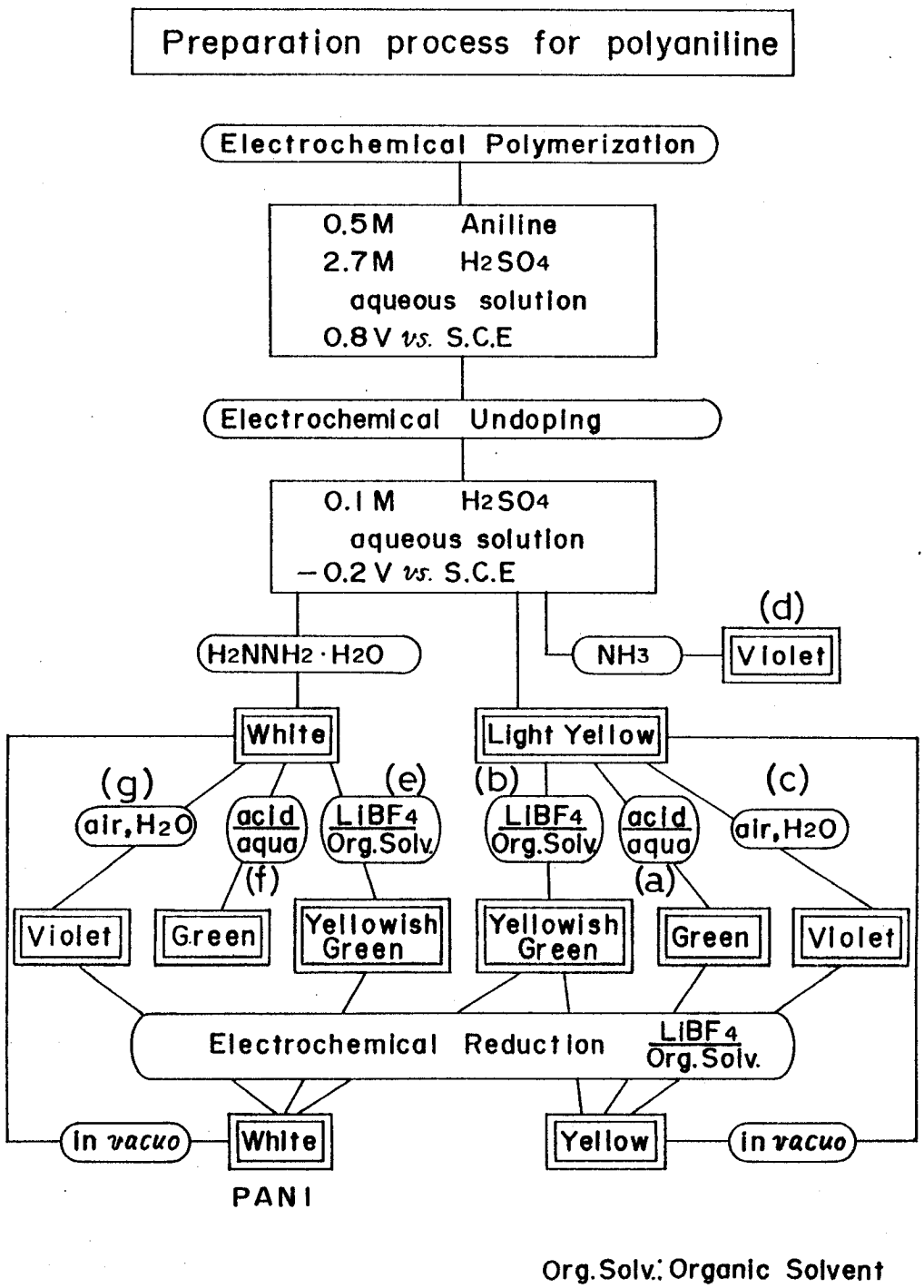


図2-7 電解重合 PANI の作製、処理過程と色相変化

表2-1 電解重合 PANI の元素分析結果

サンプル	H/N	C/N	Found(%)
a-(1)	5.85	6.18	61.7
a-(2)	5.16	6.19	74.1
a-(3)	4.98	5.81	96.2
b-(1)	5.87	6.09	62.2
b-(2)	5.15	5.94	78.4
b-(3)	4.72	5.85	94.3

a：重合液；0.5 モル アニリン、5.5 規定硫酸水溶液

電解条件；0.8 V vs SCE 定電位電解重合

(1) as-grown、(2) 電気化学的脱ドープ、(3) ヒドラジン還元

b：重合液；0.75 モル アニリン、3.0 規定テトラフルオロホウ酸水溶液

電解条件；3 mA/cm^2 定電流電解重合

(1) as-grown、(2) 電気化学的脱ドープ、(3) ヒドラジン還元

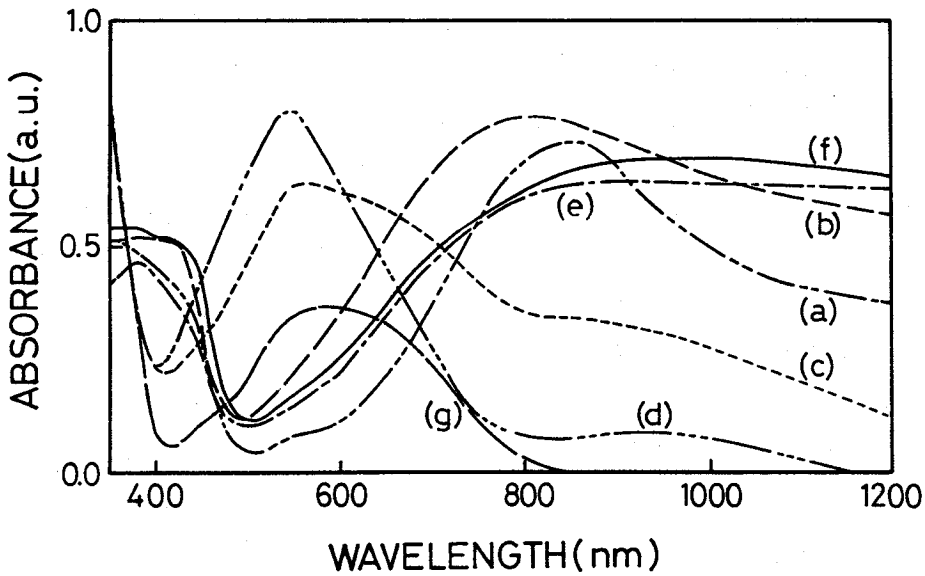


図2-8 PANI 還元体の処理過程における UV-NIR スペクトル変化

電気化学還元 PANI：(a)1 規定 H_2SO_4 へ浸漬、(b)非水電解液 (3.5 M $LiBF_4$/PC-DME) へ浸漬

(c)空気中放置、(d)10 % アンモニア水へ浸漬

化学還元処理 PANI：(e)非水電解液 (3.5 M $LiBF_4$/PC-DME) へ浸漬

(f)1 規定 H_2SO_4 へ浸漬、(g)空気中放置

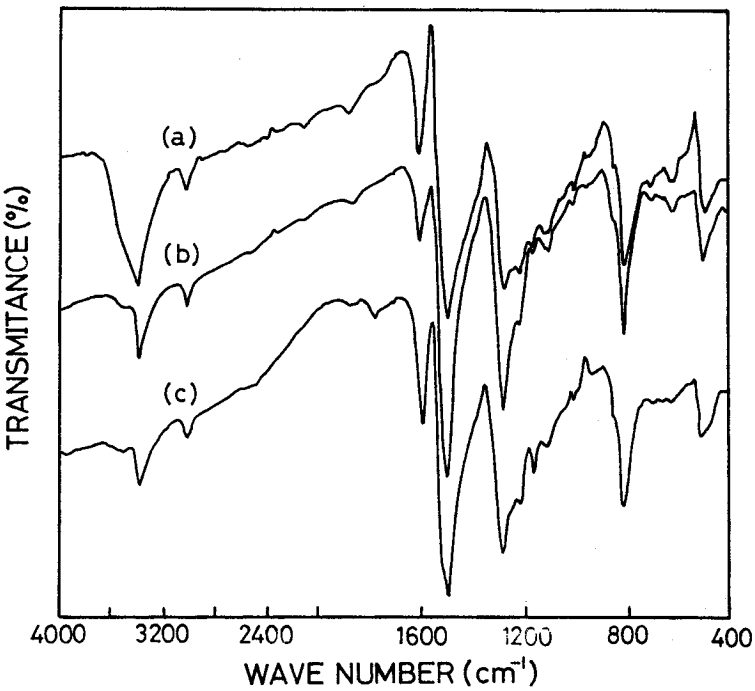


図2-9 PANI 還元体の赤外吸収スペクトル
(a) 電気化学還元体
(b) (a)のヒドラジン処理還元体
(c) (b)の空気酸化体

によるものである。1587 cm^{-1} 及び 1495 cm^{-1} の二つの吸収はフェニレン環の C-C 骨格振動によるもので、1587 cm^{-1} の吸収はキノイド構造に起因する吸収、1495 cm^{-1} はベンゼノイド構造に起因する吸収と帰属される[17]。1143 cm^{-1} は 4 級化した窒素原子に関係した振動モードと考えられ、1302 cm^{-1} の吸収はフェニレン環と窒素原子の間の C-N 伸縮振動によるもの、800 cm^{-1} 付近の吸収はフェニレン環の C-H 面外変角振動によるものと考えられる。IR スペクトルから見る限り電気化学的に脱ドープしたポリアニリンでは、フェニレン環はベンゼノイド構造、キノイド構造の両者の性質を持っている。

これに対して (b) のヒドラジン処理により得られた白色ポリアニリンでは、キノイド構造に起因する 1587 cm^{-1} の吸収と 4 級化した窒素原子に関係した 1143 cm^{-1} の吸収が消失し、N-H の伸縮振動による吸収は 3370 cm^{-1} にシフトする。このことから(b)は、ほぼ完全なフェニレンイミン構造 (BNH 型構造) であると推定することができる。しかし主骨格の化学組成が C_6H_5N であっても π 電子の非局在化は有り得ると考えられる。(c) の青色のポリアニリンは白色ポリアニリンを自然放置することにより得られたもので、1600 cm^{-1}、1000～1200 cm^{-1} の吸収の増加が見られる。青色のポリアニリンはヒドラジンによる還元で再び白色となる。このことは、ヒドラジンが脱酸素剤として作用していることを示唆するものである。

ドープ状態のポリアニリンはアンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリ処理により DMF、THF 等の有機溶媒に対して極めて高い溶解性を示すようになる。ポリアニリンの分子量を知るため、アルカリ処理を行った試料について GPC による分子量分布の測定を行った。展開溶媒としてテトラヒドロフラン(THF) を用いた結果、THF に可溶な成分の平均分子量はポリスチレン換算で 1000 程度で

あった。さらに溶解性の高い DMF を展開溶媒に用いて測定したところ、平均分子量はポリスチレン換算で 8500 程度であった。不溶成分の分子量はさらに大きいと予想される。導電性高分子は加工性という観点から特定の溶媒に対して可溶性であることが重要であると考えられるが電気化学デバイスへの応用という観点からは溶媒に対して不溶性であることが好ましい。

2．2．3．3　ポリアニリンの構造

ヒドラジン類による還元処理は一般に、ポリアニリンに対する水素付加反応と考えられている。即ち、QN-BNH 型構造のポリアニリンに水素付加を行なうことで完全な BNH 型構造となり π 電子の非局在化が大幅に減少し、その結果として白色の状態を呈すると考えられる。しかし、ポリアニリンはヒドラジン類による還元処理以外にも非水電解液中でリチウムと接触させることによって白色となる。この場合直接的な水素付加反応が起こっているとは考えられず、従って白色ポリアニリンを得るためには必ずしも水素付加反応を必要としない。これまでの検討結果から還元処理前のポリアニリンの電子状態及び分子構造に関して次に挙げる三つのケースが考えられる。

(1)　ポリアニリンは本質的に BNH 型構造であるが電気化学還元処理のみでは白色にならない。これは電子の非局在化を起こす微量の不純物を電気化学処理のみでは取り除くことができない為である。

(2)　ポリアニリンは本質的に BNH 型構造であるが電気化学還元処理のみでは白色にならない。これは電子の非局在化を起こす構造的歪み（例えば幾何構造異性体）が存在し、この状態が安定であるためである。電気化学処理のみでは構造的歪みを取り除くことはできない。

(3)　ポリアニリンの構造中には水素の欠落部分が存在しているが電子の局在化により白色状態を取り得る。この場合、着色の原因としては (1) と同様に微量の不純物を取り除くことができないこと、あるいは (2) と同様に構造的にやや歪んだ状態が安定であることのために電子の非局在化が起こっている。

ポリアニリンの水素含有量を厳密に定量的に分析することは現在の機器分析技術では不可能である。また、IR スペクトル、ラマンスペクトル等の測定でも窒素の結合状態は特定できても構造を特定することは困難である。しかし、ポリアニリンは脱酸素剤であるピロガロール／水酸化カリウム溶液中でも白色を呈することからも白色ポリアニリンはポリアニリンの脱酸素状態であり着色の原因は(1)、(2)によると考えることができる。

硫酸を用いて作製した白色ポリアニリンについては、その化学構造はほぼ BNH 型構造であることが示されたが、一塩基酸であるテトラフルオロホウ酸中で作製された重合体についても同様の結果が得られた。テトラフルオロホウ酸中で作製したポリアニリンは繊維が長く成長するという形態上の特徴があった。これについて分析結果を表2-1(c) に示した。

2．3　アルミニウム電極上へのポリアニリンの電解重合

電解重合によるポリアニリンの合成においては酸の種類、濃度、電解電位により反応性、生成物の形態や分子量等に顕著な差違が見られたが、これらの生成物の特徴は電極の材質によっても大きな影響を受ける。ポリアニリンの電解重合は一般にはプロトン酸水溶液中で行われるため、電極の材質が酸に溶解するような系では重合膜は得られない。従って、アルミニウムはプロトン酸水溶液中では溶解、酸化が起こり易く、アルミニウム電極上へのポリアニリンの生成は困難であると考えられていた。本節においてはポリアニリンのアルミニウム上への直接電解重合が特定の系においてのみ可能であることを新たに見いだしたので報告する。

2．3．1　試　料

硫酸、塩酸、テトラフルオロホウ酸、過塩素酸、トリフルオロ酢酸及びアニリンは関東化学試薬特級をそのまま用いた。

ポリアニリンの作製は高純度アルミニウム板を作用極として用い、0.5 モル アニリン、1.0～5.5 規定の各種プロトン酸水溶液中で 0.8 V vs SCE の定電位電解により行った。

2．3．2　実験方法

表面状態はエリオニクス社製 EMM-3000 型走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。導電率の測定については四端子法により行なった。また、ポリアニリンのサイクリックボルタモグラムの測定は硫酸水溶液及び非水電解液中で、東方技研製分極装置 PS-02 を用いて行った。

2．3．3　結果及び考察

図2-10 は各種のプロトン酸を用いた重合液中における電解電位と電流の関係である。アニリンの重合電位は白金電極上では 0.6 V 以上であるが、殆どのプロトン酸においては 0.6 V 以下の電位でアルミニウムの溶解反応が起こり、それによる反応電流が流れ続ける。従ってこのような系では、0.6 V 以上の電位で電解を行ってもポリアニリンの析出は見られず、アルミニウムの溶解反応が起こるのみである。しかし、硫酸あるいはスルホン酸水溶液中ではポリアニリンの電解重合が可能であることがわかった。プロトン酸を酸強度の指標である pK_a 値で整理すると、pK_a がほぼ −2～+2 の範囲にあるプロトン酸中で重合が可能であることが見出された。図2-11 に硫酸水溶液中での重合時のサイクリックボルタモグラムを示す。1 サイクル目ではアニリンの酸化波のみが観測されるが、電位掃印を繰り返すことにより、アニリンの酸化波、ポリアニリンの酸化還元波の両者が観測されるようになる。図2-12 はアルミニウム電極基板上に重合したポリアニリンの SEM 像である。SnO_2 電極の場合と同様、繊維状の表面形態が見られる。

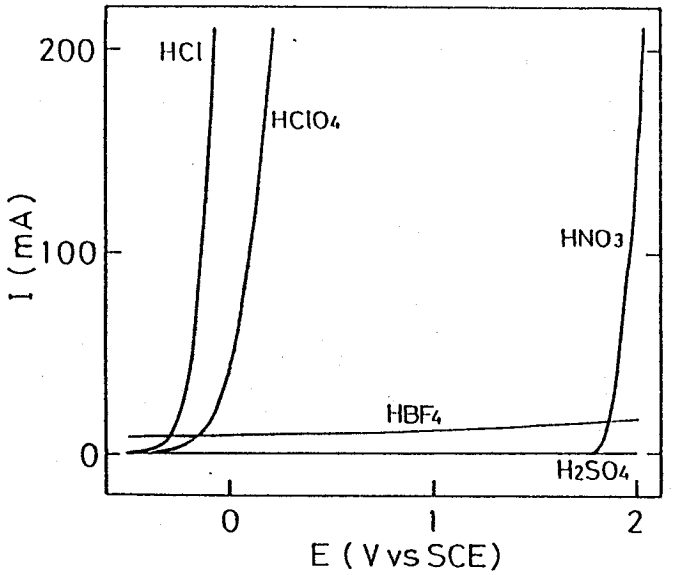


図2-10 アルミニウム電極の各種プロトン酸水溶液中でのボルタモグラム

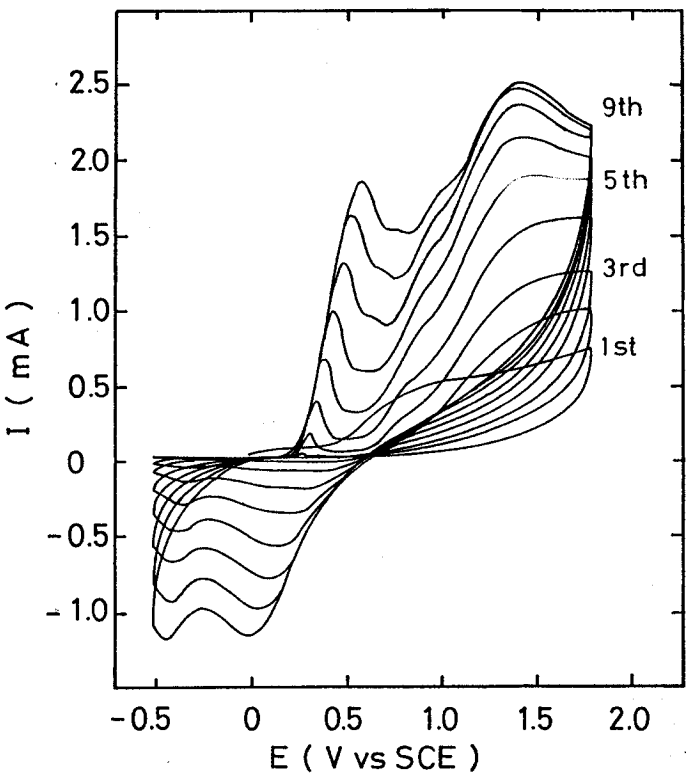
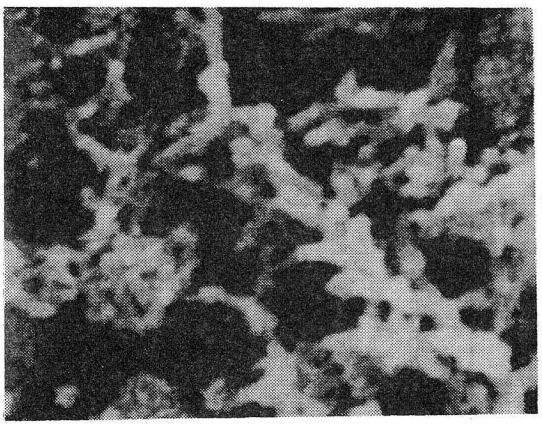
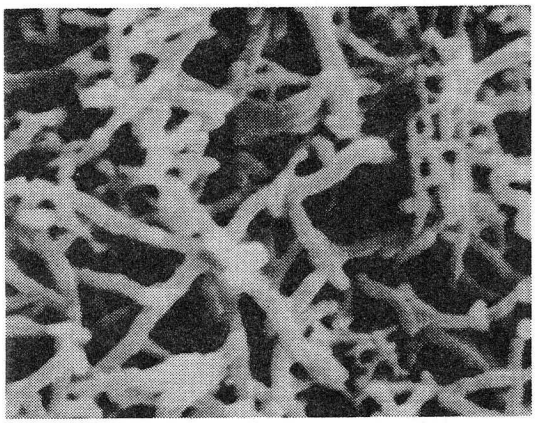


図2-11 アルミニウム電極上におけるアニリン重合時のサイクリックボルタモグラム
電位掃引幅：－0.5～1.8 V vs SCE
引幅速度：25 mV/sec



5 μm



5 μm

図2-12 アルミニウム電極上に成長した PANI の SEM 像
(a) 0.33 C/cm² (b) 1.0 C/cm²

ポリアニリンのアルミニウム電極上での電解重合過程は、アニリンの重合反応とアルミニウムの溶解反応との競争反応によって支配されていると考えられるが、硫酸水溶液中ではこれに加えてさらにアルミニウムの酸化皮膜の生成反応が関係していると考えられる。ポリアニリンのアルミニウム電極上への析出量を通電電荷量に対してプロットすると、図2-13 の様に、ほぼ直線的関係にあることがわかる。

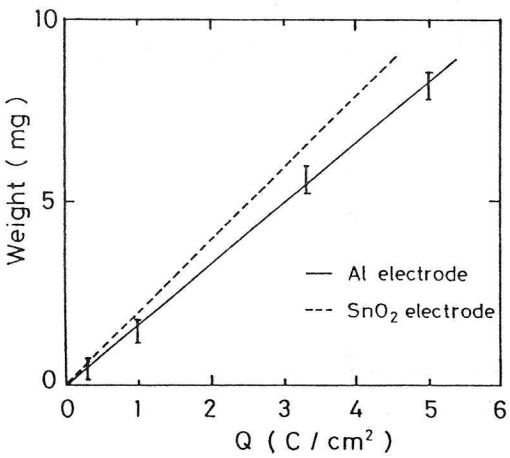


図2-13 アルミニウム電極上の PANI の電解重合における投入電荷量と重合体 (PANI‖Al) の析出量の関係

ポリアニリンの析出のし易さ、均一性はアルミニウムの表面と深く関係していることが見出された。即ち、アルミニウム上への PANI の電解重合では、X線回折において (110)、(111) 面を有するアルミニウム表面には重合体がほとんど析出しないのに対して、(100) 面を有するアルミニウム表面では重合体は析出し易く、均一な膜が得られた。アルミニウムの (100) 面は、電解による溶解性が特に高く、硫酸中でのポリアニリンの析出は、単にアルミニウムの溶解を押さえているだけではないということがわかる。図2-14 及び図2-15 にアルミニウム上に析出したポリアニリンのサイク

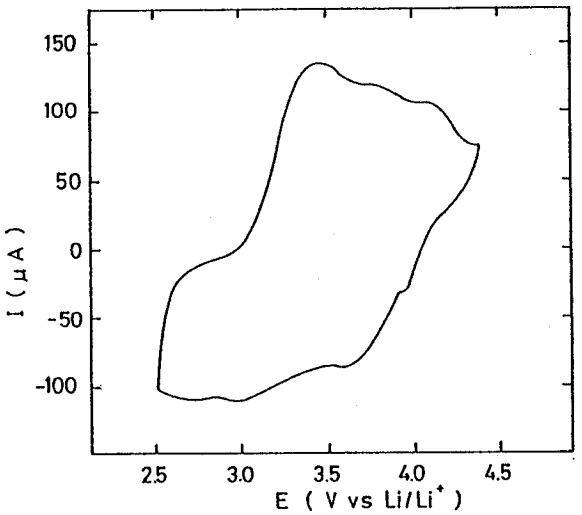


図2-14 硫酸水溶液中での PANI‖Al のサイクリックボルタモグラム
掃引速度：25 mV/sec
電解液：0.1モル H_2SO_4 水溶液

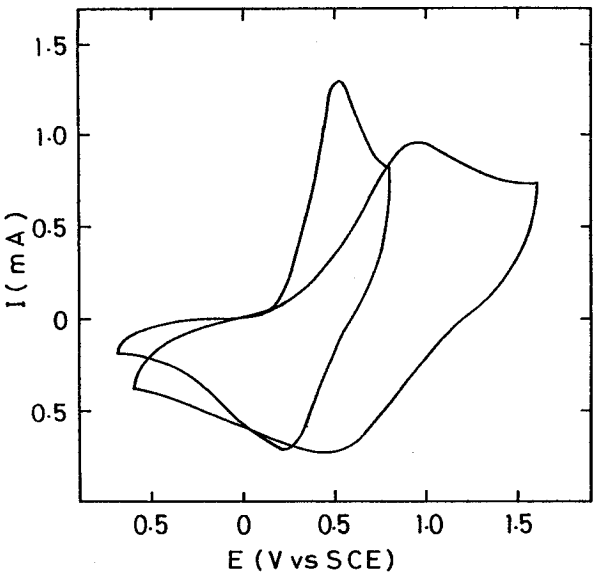


図2-15 非水電解液 (3.5 モル $LiBF_4$ /PC-DME) 中での PANI‖Al のサイクリックボルタモグラム
掃引速度：10 mV/sec
電解液：3.5 モル $LiBF_4$/PC-DME

リックボルタモグラムを示した。電解液中で酸化還元を行うことはできるが波の形状は前節で得られたサイクリックボルタモグラムとは大きく異なっている。アルミニウム上のポリアニリンは自然放置により次第に還元され白色の重合体となる。このことは、ポリアニリンがリチウムとの接触によって白色化した現象と同様に、アルミニウム基板との接触電位差によってアルミニウム基板の影響を受けて還元されたものと考えられる。ポリアニリンとアルミニウムとの間の電気的接合は図2-16 のような V-I 特性によって特徴づけられた。

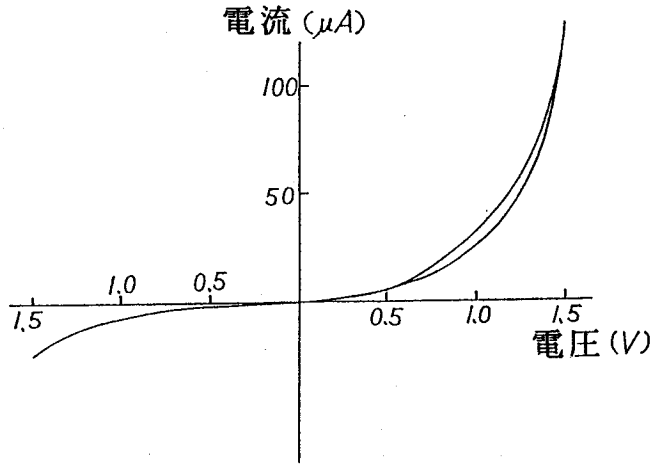


図2-16 PANI‖Al 接合体の V-I 特性

2．4 結 言

（1）アニリンの電解酸化重合は硫酸中において二電子反応として進行し、生成物は緑色のフィブリル状形態を有する膜として得られた。重合体の生成量は投入電荷量に比例して増加し 1 クーロン当たり 0.66 mg であった。

（2）膜表面の繊維状形態は電解条件により変化し酸濃度、電解電位の影響を大きく受けることが明らかになった。

（3）ポリアニリンは電解重合初期は繊維状の形態を示さず、0.17 C/cm^2 の電荷量に相当する膜厚で繊維状形態の核の生成が見られ、0.5 C/cm^2 程度の電荷量に相当する膜厚で電極面全体がフィブリルで覆われた。

（4）ポリアニリンにおいては、その処理過程により様々な色変化が観察された。ポリアニリンは、還元により淡黄色あるいは白色となった。水、プロピレンカーボネート等の溶媒中あるいは空気中に保存すると青紫色に変化した。また、アンモニア中では紫色に、電解質溶液中では緑色となり、真空中においては変化しなかった。

（5）ヒドラジン処理を行なうことにより得られた白色ポリアニリンは赤外吸収スペクトル測定で、3370、1495、1302、800 cm^{-1} に特徴的な吸収が観測され、フェニレンイミン構造に帰属された。

（6）白色ポリアニリンはヒドラジンによる処理以外にもリチウムとの接触、ピロガロールによる脱酸素処理によって得られることがわかった。

（7）ポリアニリンは電気化学的に活性であることが明らかになった。

（8）アルカリ処理を行なったポリアニリンの可溶化成分の分子量測定では、平均分子量はテトラヒドロフラン（THF）を展開溶媒として測定した場合にはポリスチレン換算で1000 程度、DMF を用いて測定した場合にはポリスチレン換算で 8500 程度と求められた。

（9）ポリアニリンは多量の酸素を取り込み錯体を形成することがわかった。

（１０）新規な電解重合例としてアルミニウム電極上へのポリアニリン膜の作製に成功した。重合は pK_a がほぼ −2〜+2 の範囲にあるプロトン酸中で可能であることが見出された。得られた重合膜は電気化学活性を示した。

（１１）X線回折において（100）面を有するアルミニウム表面ではアニリン重合体は析出し易く、均一な膜が得られ易いことがわかった。

（１２）アルミニウム上のポリアニリンは自然放置により次第に還元され白色の重合体となった。

第２章参考文献

1) R. Hernandez, A. F. Diaz, R. Waltman and J. Bargon : J. Phys. Chem., 88(1984) 3333

2) 鳥居滋 著："有機電解合成"，(講談社,1981)

3) A. Dall' Olio, Y. Dascola, U. Varacca and V. Bocchi : Comptes Rendus Hebd. Seances Acad. Sci. Ser., C267(1968)433

4) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa and G. P. Gardini : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 635

5) K. Kaneto, K. Yoshino and Y. Inuishi : J. Electroanal. Chem., 135(1982)173

6) T. Ohsawa, K. Kaneto and K. Yoshino : Jpn. J. Appl. Phys., 23(1984)L527

7) A. Kitani, M. Kaya, J. Yano, K. Yoshikawa and K. Sasaki : Synth. Met., 18(1987) 341

8) I. Rubinstein : J. Electrochem. Soc., 130(1983)1506

9) M. Satoh, K. Kaneto and K. Yoshino : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 1629

10) T. Ohsawa, H. Nishihara, K. Aramaki, S. Takeda and K. Yoshino : Polym. Commun., 28(1987)140

11) M. E. Peover and B. S. White : J. Electroanal. Chem., 13(1967)93

12) H. Letheby, M. B., M. A., Ph. D., &c. : J. Chem. Soc., 15(1862)161

13) A. F. Diaz and J. A. Longan : J. Electroanal. Chem., 111(1980)111

14) A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, N. L. D. Somasiri and A. j. Epstein : Conducting Polymers, (1987)105-120

15) A. Ray, G. E. Asturias, D. L. Kershner, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein : Synth. Met., 29(1989)E141

16) E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski and C. Tsintavis : Synth. Met., 36(1990)139

17) J. Tang, X. Jing, B. Wang and F. Wang : Synth. Met., 24(1988)231

第３章　ポリアニリンの
ドーピング効果

3．1　緒　言

ドーピングによる導電性高分子の絶縁体－金属転移は機能応用という観点からも重要な現象である。導電性高分子のドーピングの方法としてはアクセプターやドナーなどのドーパントを気相または液相でドーピングする化学ドーピング[1]、導電性高分子を電極として電極反応によりドーピングする電気化学ドーピング[2]、導電性高分子をターゲットにイオンビームを照射することにより行われるイオン注入ドーピング[3]等の方法が挙げられる。特に、電気化学ドーピングではドーピングを可逆に行うことができ、またドーピング量を任意に制御することができるため、これを用いてドーピング過程における物性の変化や電子状態の詳細が調べられたり、種々の電気化学素子への応用が検討されている[4~6]。ポリアニリンについては多くの報文があるにも係わらず、ドーピング挙動は複雑で、そのメカニズムについてはほとんど解明されていない。本章ではポリアニリンの非水電解液中でのドーピング、有機アクセプターの自発的ドーピングによるドーピング効果について検討を行ない、ドーピングメカニズム、電子状態について考察した。

3．2　ポリアニリンのドーピング効果とバンドモデル

ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子では、サイクリックボルタンメトリーにおいて一対の酸化還元波のみが観測されるのに対して、ポリアニリンでは複数の酸化還元波のピークが観測される[7]。また、非水系電解液中でのサイクリックボルタモグラムの形状は水系電解液中でのボルタモグラムに比べて複雑なものとなる。これらのポリアニリンに特徴的な性質は、ポリアニリン中の窒素原子に起因していると考えられる。即ち水系電解液と非水電解液における違いは、窒素原子に結合したプロトンが、水系電解液中では pH の影響を受けて解離するのに対して[8]、非水系電解液中では解離できないことによるものと考えられる。ポリアニリンのこの様な電気化学的挙動は導電性高分子の電子状態と密接に関係しており、ドーピングに伴う UV-NIR スペクトル測定からもある程度のところまで知ることができる[9]。本章ではポリアニリンの非水系電解液中での電気化学的挙動及び電気化学ドーピングに伴う光学的特性の変化を測定することにより、ドーピングメカニズム、電子構造について考察した。

3．2．1　試　料

電解重合法によるポリアニリンの作製は、第２章の検討結果に基づき行なった。重合液としては、0.5 モル アニリン（関東化学 試薬特級）と 5.5 規定硫酸（関東化学試薬特級）からなる酸性水溶液を用いた。電解重合は、図2-1 で示したガラスセルを使用し、0.8 V vs SCE の定電位電解重合法により行った。作用極には SnO_2 透明ガラス電極（4Ω/□ 日本板ガラス製)、対極には白金ワイヤ、

参照極には飽和カロメル電極（SCE）を使用した。還元体は、−0.4 V vs SCE の電位で重合膜の脱ドープ操作を行い、続いて 20 % ヒドラジン水溶液に浸漬し、さらに水、アセトニリルの順で洗浄した後、60 ℃ で 2 時間真空乾燥することにより作製した。

3．2．2　実験方法

非水電解液中における電気化学測定は図3-1 に示した測定系で行った。電気化学ドーピングには東方技研製 polarization unit PS-02 を用いた。また、インピーダンス解析にはヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザ 4192A 及び NF 回路ブロック社製ケミカルインピーダンス装置を用いた。電気化学ドーピングに伴う UV-NIR スペクトルの変化は、光学セル内に対極がリチウム金属の擬似二極セルを構成して、非水電解液中でドーピングを行ないながら日立自記記録分光光度計 330 を用いて測定した。

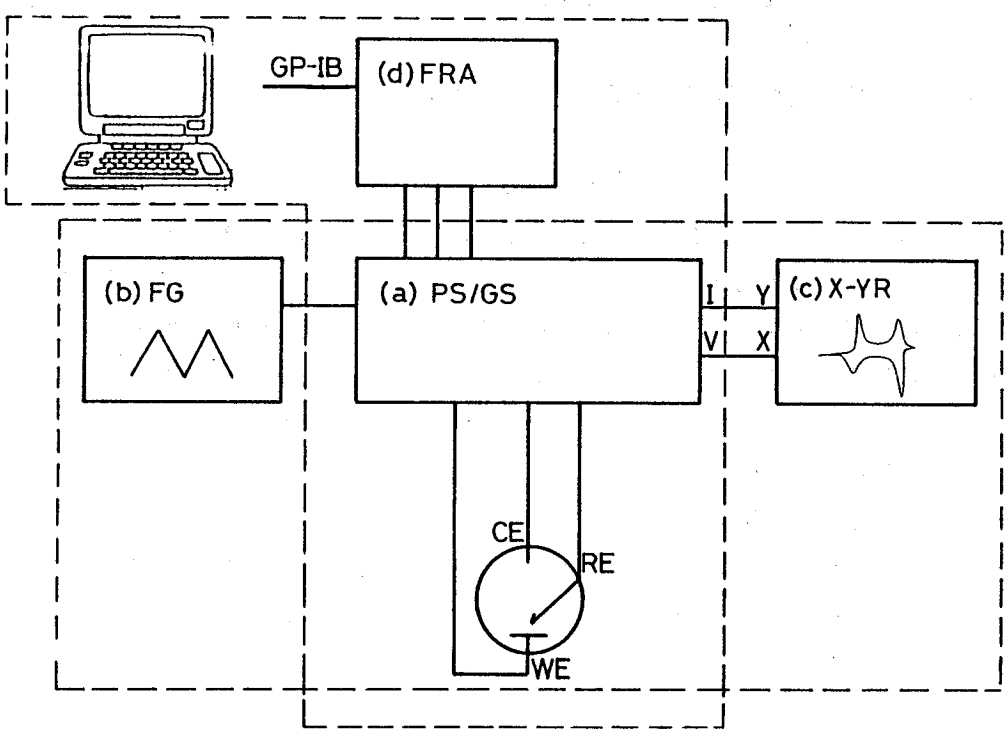


図3-1 電気化学測定系

FRA: 周波数レスポンスアナライザ　FG: 関数発生器

PS/GS: ポテンシオスタット／ガルバノスタット

X-Y Rec.: X-Y レコーダ

サイクリックボルタモグラム、インピーダンス、光学吸収スペクトルの各測定には、電極単位面積（1 cm^2）当り 40 mC の電荷を投入して得られた薄膜試料を使用した。

電気化学系での測定には、イオン伝導度が高く電位窓の広い電解液が得られるプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの容積比 7 対 3 の混合溶媒（7P3D）を用いた。

３．２．３　実験結果及び考察

３．２．３．１　ポリアニリンの電気化学ドーピング

図3-2 は各種の電解質アニオンをドーパントとして測定したポリアニリンのサイクリックボルタモグラムである。サイクリックボルタモグラムの形状はアニオン種によって異なるが、基本的には水系（0.1 V 及び 0.7 V vs SCE に二対の酸化還元波が観測される）と同様に二対の酸化還元波が観測される。しかし、ボルタモグラムの酸化波と還元波の形状は水系でのドーピングに比べ、アニオン種の影響を大きく受け非対称である。サイクリックボルタモグラムの第一酸化波の掃引速度とピーク電流の関係は、ほぼ傾き 1 の直線になる。このことは、ドーピングが拡散によって支配されないことを示している。平衡にある電極に外部回路からある電位を一定時間 t 、電位パルスとして印加すると、平衡が破れ電極反応による過渡電流（電解電流）が流れる。酸化種が電極に固定されて

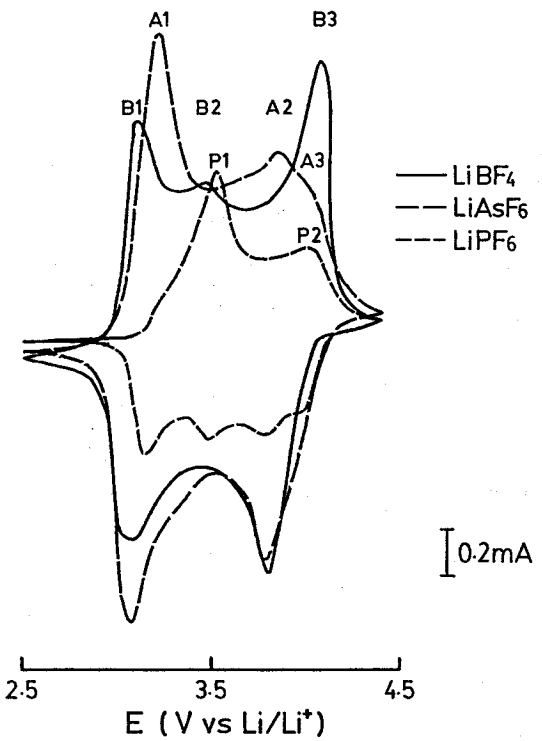


図3-2 非水電解液中でのサイクリックボルタモグラムにおける電解質アニオンの影響

電位掃引幅：2.5～4.4 V vs Li/Li^+

掃引速度：25 mV/sec

電解液：1 モル LiX/PC-DME(7:3)

いる場合、電解電流 i と電位パルスの印加時間 t との間には (1) 式が成立する。この方法（クロノポテンシオメトリー）によりリチウムに対して 3.7 V の電位パルスを印加し、そのときの過渡電流から第一酸化波におけるポリアニリン膜中のアニオンの拡散係数を求めた。t を十分に短くとることにより (1) 式の第二項は無視することができ、これにより (1) 式は Cottrell 式に等しくなる。

$$i = \frac{n F D_0^{1/2} C_0}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left[1 + 2\Sigma(-1)^m \exp\left(\frac{-m^2\phi^2}{D_0 t}\right)\right] \quad \cdots\cdots (1)$$

n は電極反応に関与する電子数、F はファラデー定数 (96485 C/mol)、C_0 は溶液中での酸化種、即ちポリアニリンの濃度、D_0 はポリアニリン中のドーパントの拡散係数 (cm^2/sec) である。

非水電解液 (7P3D) 中でのドーパントの拡散係数は、PF_6^-、BF_4^-、AsF_6^- でそれぞれ、1.1×10^{-10}、2.6×10^{-10}、3.6×10^{-10}となり水系における値に比べ二桁程度小さい。

サイクリックボルタモグラムにおけるアノード電流は通常ポリアニリンの酸化によるアニオンのドーピング電流を表していると考えられる。図3-3 は電解質カチオンとしてテトラブチルアンモニ

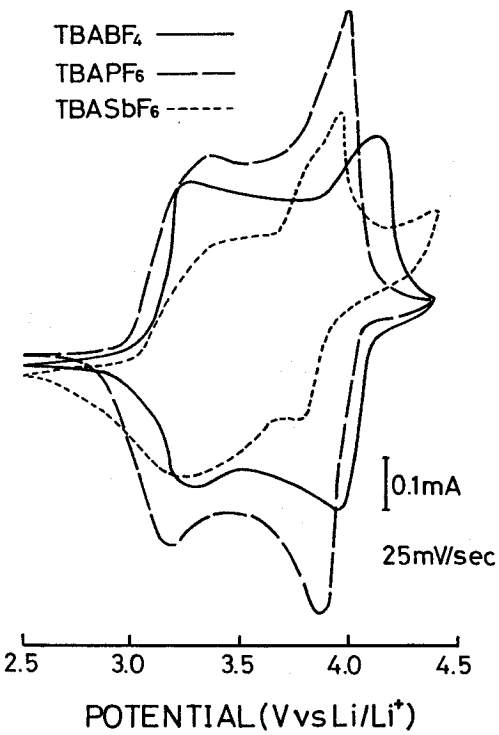


図3-3 電解質カチオンにテトラブチルアンモニウム塩を用いたときの非水電解液中での PANI のサイクリックボルタモグラム

電位掃引幅：2.5～4.4 V vs Li/Li^+

掃引速度：25 mV/sec

電解液：1 モル TBAX/PC-DME(7:3)

ウムイオンを用いた場合のポリアニリンのサイクリックボルタモグラムである。サイクリックボルタモグラムの形状はリチウムイオンを用いた場合とは異なり、作用極側でもアニオンドーピングにカチオンが関与した過程が存在していることを示している。このことから、クロノポテンシオメトリーにより求めた拡散係数は、カチオンの影響をも受けていることが推察される。

プロトン酸中でのポリアニリンの酸化還元には窒素原子に結合したプロトンの解離が関与していると考えられる。サイクリックボルタモグラムの電流ピークの電位は、pH によって変化しプロトン解離によるドンナン (Donnan) 平衡電位[10] を示すと考えられている。これに対して、非水電解液系では pH に係わる問題を議論しにくい。このため水溶液中における pH 変化に対応した因子として非水電解液の電解質濃度を挙げ、これを変化させることによりボルタモグラムの変化を観察した。$LiBF_4$ を電解質とした非水電解液中ではリチウムに対して 3.3 V と 4.0 V 付近の電位に酸化波の主ピークが観測されるが、さらに第一酸化波の中に 3.0 V と 3.3 V の二つのピークが観測される。図3-4 は 電解質濃度を変化させた場合のサイクリックボルタモグラムである。電解質濃度の変化により、第一酸化波の二つのピークの強度比は電解質濃度と共に変化する。高濃度の電解液では貴側のピークが大きくなり、低濃度では卑側のピークが大きくなる。これに対応してドーピング量も変

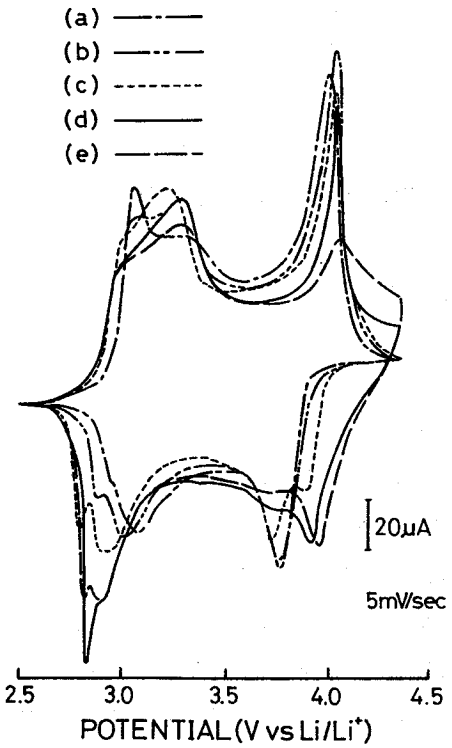


図3-4 非水電解液中でのサイクリックボルタモグラムにおける電解質濃度の影響

(a) 0.5 モル (b)1 モル (c)2 モル

(d) 3 モル (e) 4 モル

電位掃引幅：2.5〜4.4 V vs Li/Li^+

掃引速度：２５ mV/sec

電解液：$LiBF_4$/PC-DME(7:3)

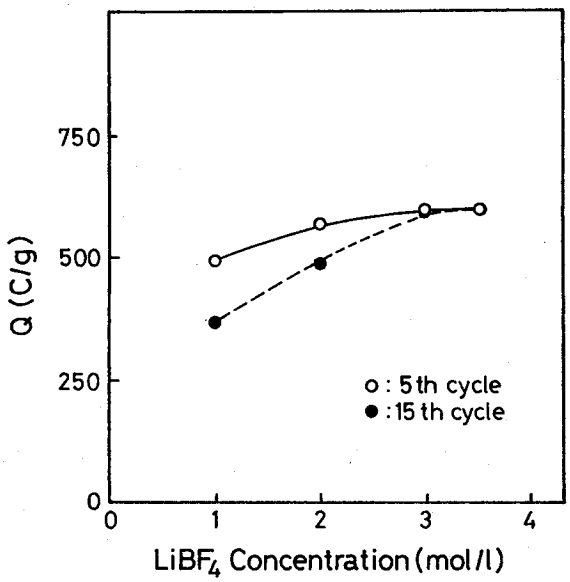


図3-5 非水電解液濃度とドーピング量の関係

電解液：$LiBF_4$/PC-DME(7:3)

ドーピング条件：3.9 V vs Li/Li^+

化する。図3-5 は、電解液の電解質濃度を変化させた時のドーピング量の変化を測定したものである。電解質濃度が高くなるとドーピング量は増加し、約 3 モルの電解質塩濃度でポリアニリンのドーピング量は最大となる。また、サイクリックボルタンメトリーによりドーピングを繰り返した場合、高濃度の電解液ではドーピング量にほとんど差はない。これに対して 1 モルの低濃度の電解液では 15 サイクル後のドーピング量は 5 サイクル後のものに比べて 10 % 以上も低くなることが見出された。

図3-6(a) は 3 モルの電解液中におけるポリアニリンのサイクリックボルタモグラムである。説明の便宜上、サイクリックボルタモグラムの電位領域を図3-6(b) に示した様に A～F の領域に分けた。第一酸化波の中には二つのピークが観測されるが、掃引速度が 1mV 以下の低速サイクリックボルタンメトリーでもボルタモグラムの形はほぼ同じである。

ポリアニリンのボルタモグラムはリチウムに対して 2.5～3.9 V の電位範囲では安定に観察された。しかし、4.2 V 付近のピークは電位掃引を繰り返すことによりしだいに減衰していく。さらに高い電位 (5.0 V vs Li/Li^+) までの掃引を行なったときのボルタモグラムを図3-7 に示した。5.0 V までの電位掃引を繰り返した結果 4.2 V 付近のピークは消失し、ピークは消失したままである。しかし、電位を 2 V vs Li/Li^+ 以下の還元側に置き、再び 4.5 V までの電位掃引を行なうと、4.2 V のピークは再び現れる。これは非水電解液中の場合に特有の性質であり水系電解液中においては見られない。5.0 Vまでの電位掃引に対する高電位側のピークの消滅はポリマー鎖の切断などの本質的なポリアニリンの化学構造の変化によるものではないことを示唆するものである。この現象において、4.2 V 付近の酸化波のピークの消失は、ドーパントが容易に脱ドーピングされず、ドーピングサイトが満たされたままの状態にあるために起った現象と考えるのが合理的である。

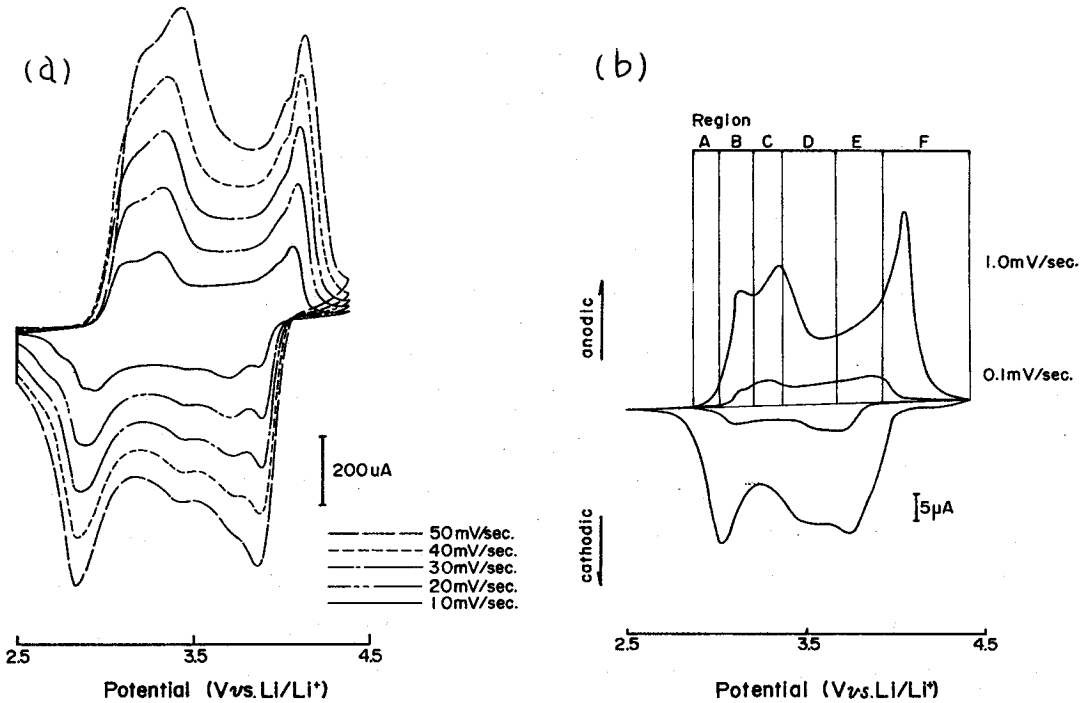


図3-6 高濃度非水電解液中での PANI のサイクリックボルタモグラム

掃引速度：(a)10～50 mV/sec (b)0.1～1.0 mV/sec

電位掃引幅：2.5～4.5 V vs Li/Li^+、電解液：3.5 モル $LiBF_4$/PC-DME(7:3)

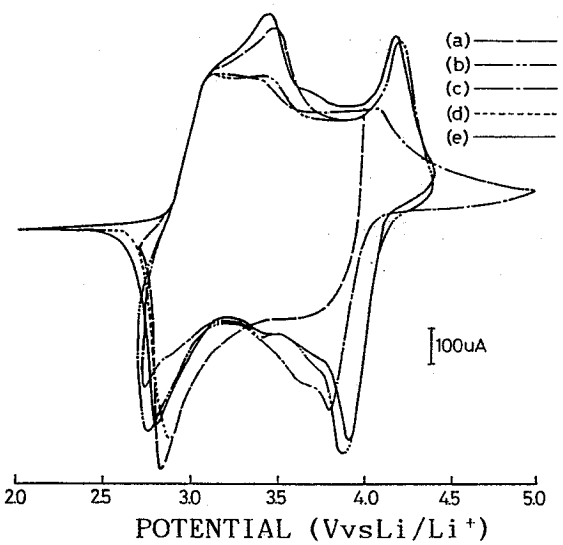


図3-7 電位掃引幅を変化させたときの PANI のサイクリックボルタモグラム

(a) 2.7～3.9 V (b) 2.7～4.4 V

(c) 2.7～5.0 V (d) 2.0～3.9 V

(e) 2.0～4.4 V

掃引速度：100 mV/sec、

電解液：3.0モル $LiBF_4$/PC-DME(7:3)

3．2．3．2　ポリアニリンのドーピングモデル

非水電解液中におけるドーピング挙動を説明するために、図3-8 に示したようなドーピングモデルを考えてみる。ポリアニリンの分子鎖の近傍にイオン輸率の異なる拡散層があるようなモデル、即ち、ポリアニリンの分子鎖の周囲が仮りに分子レベルのイオンの半透膜の性質を持っているような構造が存在すると仮定しよう。このような仮定では、あたかもドーパントが電極に固定されたかのようなドーピング挙動を考えることができる。高濃度の電解質溶液では浸透圧によって電解質イオンは半透膜を通してポリアニリン内部に侵入し、分子鎖周辺のイオンの濃度も増加させる。これとは逆に低濃度の電解液中ではポリアニリン内部のイオン濃度も減少する。ポリアニリンはドナー性の強い高分子であるから周囲にはアニオン種が多く存在する。このようなモデルではドーピングを行った瞬間に PANI 周辺のアニオン種がポリアニリンに補足され、半透膜の内側ではアニオン種の濃度は減少し、それと同時に半透膜を通してカチオン又はアニオンの拡散が起こる。低濃度のドーピング過程では半透膜内のポリアニリン周辺のドーパントは不足し、膜内へのアニオンの拡散が起こる。そして低濃度電解液中でのドーピング過程では第一酸化波の第一波の反応が優位となる。これに対して高濃度の電解液ではポリアニリン周辺のドーパントは充分に存在するため膜外へのカチオンの拡散がドーピング挙動に反映され、ボルタモグラムの第一酸化波の第二波の反応に優位に作用することになる。その結果、カチオン又はアニオンの内、イオン半径、あるいはクーロン反発等によって半透膜を通過しにくいイオンが電極に固定されたように振る舞うことになり、サイクリックボルタモグラムにはアニオン種のみならずカチオン種の影響が現われることになる。このようなイオン輸率の異なる拡散層あるいは分子レベルの半透膜が実在するかは不明であるが、ドーピング挙動はポリアニリン/電解液界面の性質に大きく影響されると考えられる。

ポリアニリンは電気化学的に可逆で且つ特異な酸化還元を示すことが明らかにされたが、電気化学デバイスへの応用を考えた場合、ドーピングによる酸化還元の応答性、酸化還元に対する安定性などが重要な特性となる。

電極反応における電荷移動過程、拡散過程はしばしばインピーダンス法によって解析される。セルインピーダンス Z_{cell} は、溶液抵抗 R_{sol}、二重層容量 C_{dl}、電荷移動抵抗 r、ワールブルグインピーダンス $\sigma\omega^{1/2}(1-j)$ により (2) 式で表わされ、等価回路（Randles 回路）によって近似される[11]。

$$Z_{cell} = R_{sol} + [j\omega C_{dl} + \{r + \sigma\omega^{-1/2}(1-j)\}^{-1}]^{-1} \quad \cdots\cdots (2)$$

$r + \sigma\omega^{-1/2}(1-j)$ はファラデーインピーダンスである。

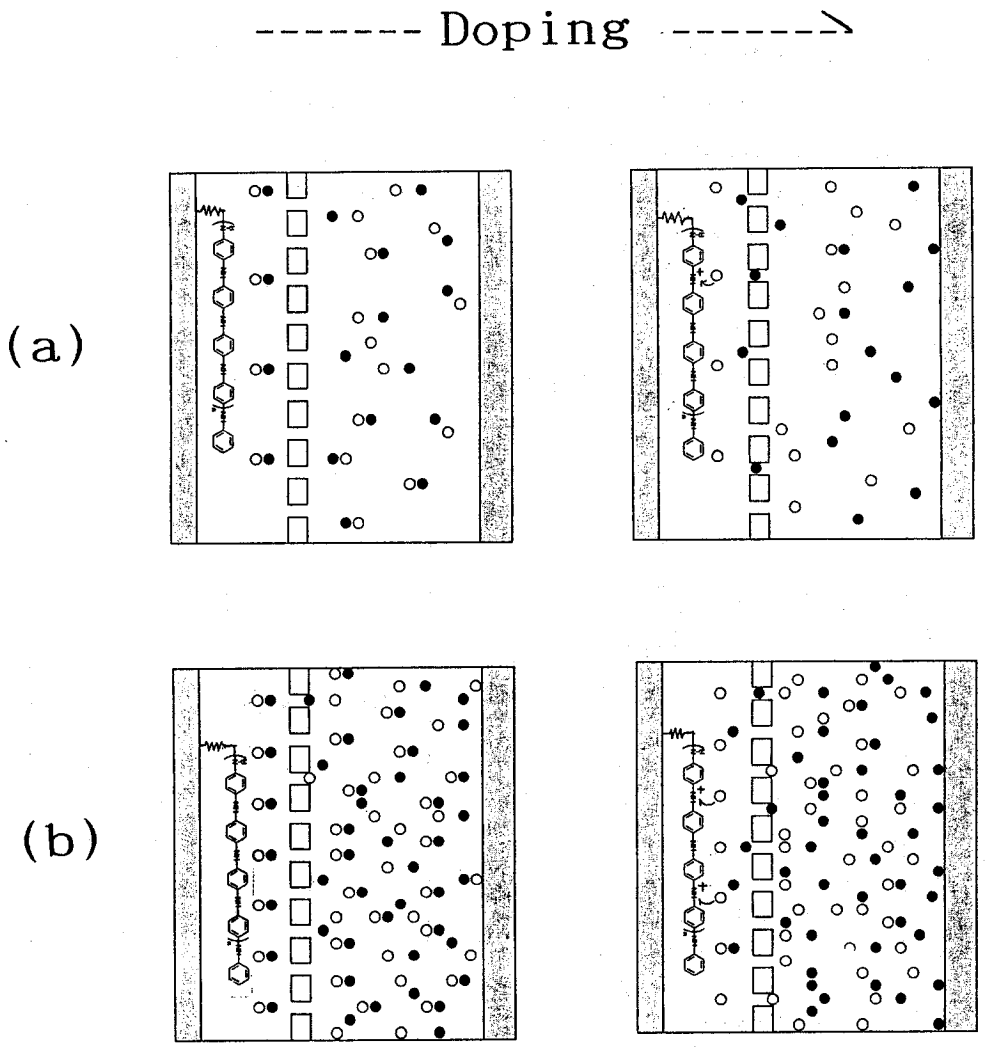


図3-8 PANI のドーピングモデル

(a) 低濃度電解液　(b) 高濃度電解液

図3-9 は各ドーピング電位でのセルインピーダンスをインピーダンス平面上に Cole-Cole プロットとして表したものである。2.9 V 以下の電位領域ではポリアニリン膜は導電性を示さないためポリアニリンと電極基板の間の電極界面にはブロッキング性が現われる。2.9 V～3.1 V の A 領域では電荷移動抵抗、即ちドーピングによる反応抵抗は高く、ドーピングは電極界面から起こり膜厚方向には導電性の不均一な傾斜構造が広がっていくと考えられる。この領域ではドーピング反応による電荷移動抵抗に起因した大きな円弧が現われる。3.1～3.3 V の B, C の電位領域では、ドーピング反応による電荷移動抵抗に起因した円弧が現われるが、ワールブルグ項は見られない。これはイ

オンの拡散に対して膜が充分に薄いために、膜内のイオンの拡散が有限拡散になっているためと考えられる。3.3〜3.5V の D 領域では反応抵抗は最小となり、反応抵抗、円弧のピーク周波数ω_{max}ともほぼ一定になる。この電位範囲ではポリアニリンはほぼ金属としてブロッキング電極のように振る舞い拡散による項は観測されない。しかし、さらに高濃度の E, F のドーピング領域では再び反応抵抗は大きくなり、拡散項が現われようになる。

ドーピングに伴う膜厚方向の導電化の過程とインピーダンスの関係を模式的に図3-10(a) に、それに対応する等価回路を図3-10(b) に示した。ポリアニリンの B, C 領域の電位に対応したセルインピーダンス Z_{cell}(PANI) はインピーダンス測定から、式 (3) のように表わすことができる。

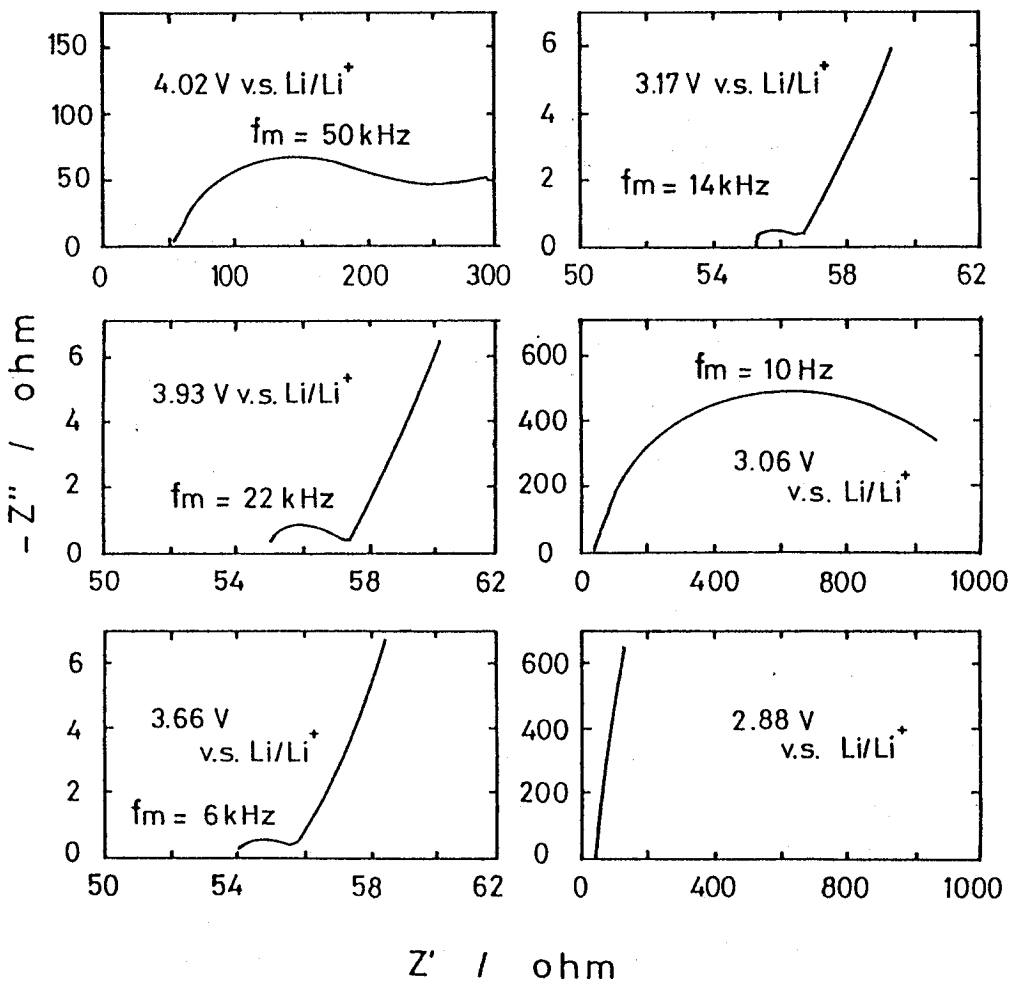


図3-9 PANI の電極反応におけるセルインピーダンスの変化

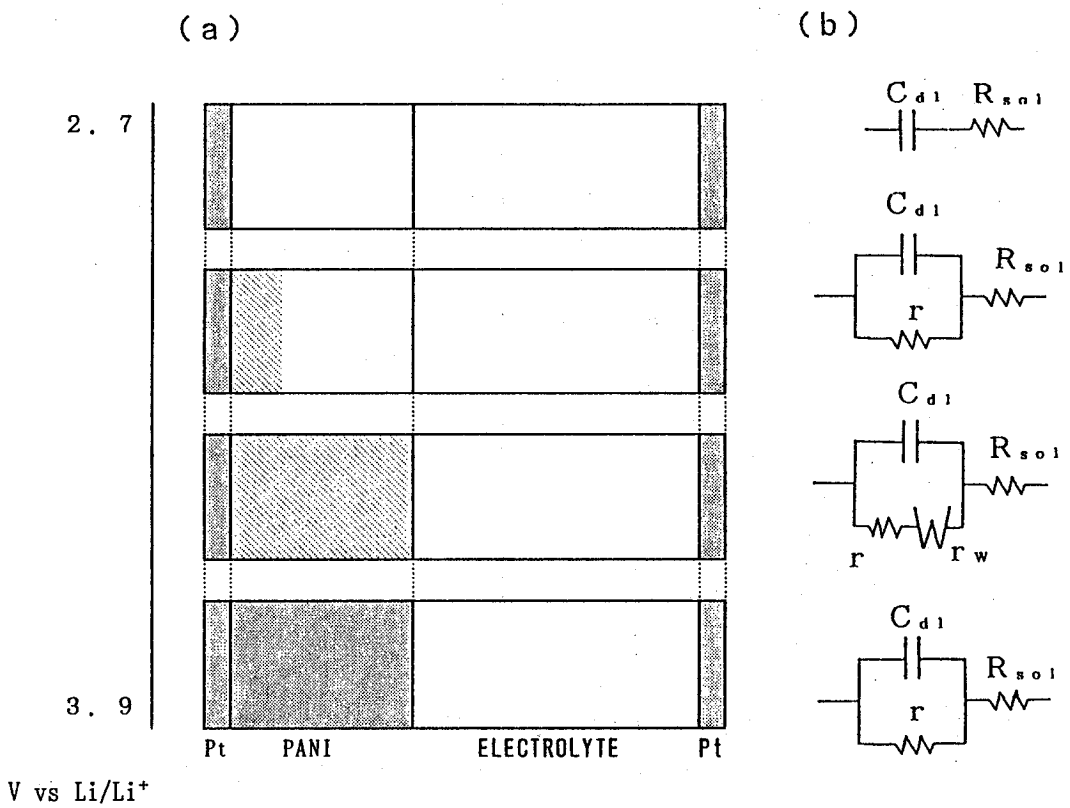


図3-10 (a) ドーピング過程の模式図 (b) 等価回路

$$Z_{cell}(\mathrm{PANI}) = 91 + [3.3\times10^{-9} j\omega + 0.13]^{-1} \quad \cdots\cdots (3)$$

セルインピーダンスは電気化学デバイスの内部抵抗として作用するが、PANI では A及び B 領域のドーピング領域で内部抵抗が上昇することを考慮する必要がある。

ポリアニリンは電解液中に放置すると 3.2～3.3 V vs Li/Li^+ 付近の電位まで自然にドーピングされる。この電位に到達するまでに要した電荷量（ほぼB領域まで）は実験的に得られた全酸化に要する電荷量のほぼ 10.5 % であり、6.7 % のアニリンユニットがドーピングされた（アニリンユニット 15 個に 1 つのドーパントが錯形成）ことに相当する。この電位で既にポリアニリンの導電率は 0.26 S/cm に到達し、ポリマー鎖全体に π 電子の非局在化が起っていると考えられる。ボルタモグラムの各電位領域の電荷量とアニリンユニットに対するドーピング率を図3-11 に示した。ボルタモグラムの第一酸化波に対応した電荷量は 57 % のアニリンユニットがドーピングされたことに相当する。

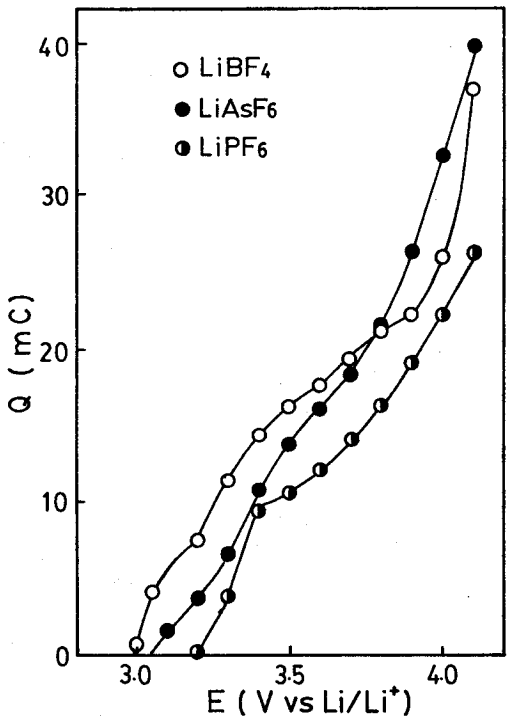


図3-11 ドーピング電位と各電位でのドーピングに要した電荷量の関係

3．2．3．3　ポリアニリンの光学的性質とバンドモデル

前節においてポリアニリンは、非水電解液中での電気化学的酸化還元に対して、本質的に安定であることを明らかにしてきた。このことから非水電解液中では、リチウムに対して 4 V 付近の電位まで電気化学ドーピングに伴う電子状態の変化を詳細に調べることができる。

図3-12 に、非水電解液中における BF_4^- のドーピングに伴うポリアニリンの UV-NIR スペクトルの変化を示した。還元体では、π-π^* 遷移による 330 nm (3.76 eV) に単一の吸収が見られ、この吸収はポリアニリンの価電子帯 (VB) から伝導帯 (CB) への遷移 (VB-CB) によるものと考えられる。ドーピングが進むと 330nm (3.76 eV) の吸収は減少し、437～445 nm (2.84～2.79 eV)、580 nm (2.14 eV)、680 nm (1.82 eV)、780～1000nm (1.59～1.24 eV)、1300nm (0.95 eV) に新しい吸収がみられる。図3-13 には、より詳細にスペクトル変化を観察するために白色ポリアニリンのスペクトルをベースラインとしたときの差スペクトルを示した。第３章の図3-6(b) で示したサイクリックボルタモグラムの各電位領域 A～F に対応するスペクトル変化を順を追って説明すると次のようになる。 A 領域のドーピングでは 370 nm (3.35 eV) を等吸収点にして 330nm (3.76 eV) の吸収は減少し 440 nm (2.82 eV) に新たな吸収が現われる。B 領域では 440 nm (2.82 eV)、680 nm (1.82 eV) 及び、1300 nm (0.95 eV) に三つの吸収が現れ始める。これはドーピングの進行に伴い、VB と CB の間に二つの局在準位、即ちポーラロン準位が生成したことにより現れたと考えられる。三つの吸収は各々 VB-P (0.95 eV)、P-P* (1.82 eV)、VB-P* (P-CB) 遷移に基づくものと帰属される。ドーパント濃度が低い A 領域は、アニリンユニット 500 個に 1 個程度の割合でドーピングされた状態である。

この領域で VB-P* (P-CB) 遷移に基づく吸収が観測されるということはアニリンユニット 500 個に 1 個の割合という低いドーピングレベルにおいて既にポーラロンが観測されていることを示している。ポーラロンの生成は B 領域において、より顕著となる。B 領域ではさらに 1000 nm (1.24 eV)、580 nm (2.14 eV) に新しい吸収が見られる。これらの吸収はバイポーラロン準位に基づく遷移 (1.24 eV ; VB-BP、2.14 eV ; VB-BP*) に帰属される。この領域ではポーラロン準位が関与した吸収の減少は見られない。ドーピングが進み、C、D の電位領域になると 440 nm (2.82 eV) の吸収は減少し、低エネルギー側の吸収が増大する。D 領域では 440 nm (2.82 eV ; P-CB)、1300nm (0.95 eV ; VB-P)の吸収が減少し、代わって 580 nm (2.14 eV ; VB-BP*)、1000 nm (1.24 eV ; VB-BP) の吸収が増加している。吸収スペクトルは 480 nm に等吸収点を持ち、これはポーラロンからバイポーラロンへの転移に対応して現れたものと考えられる。この転移は図3-3 のサイクリックボルタモグラムにおける第一酸化波の第二波のピークである 3.3 V を境にして起っている。即ち、吸収スペクトルから見ると、サ

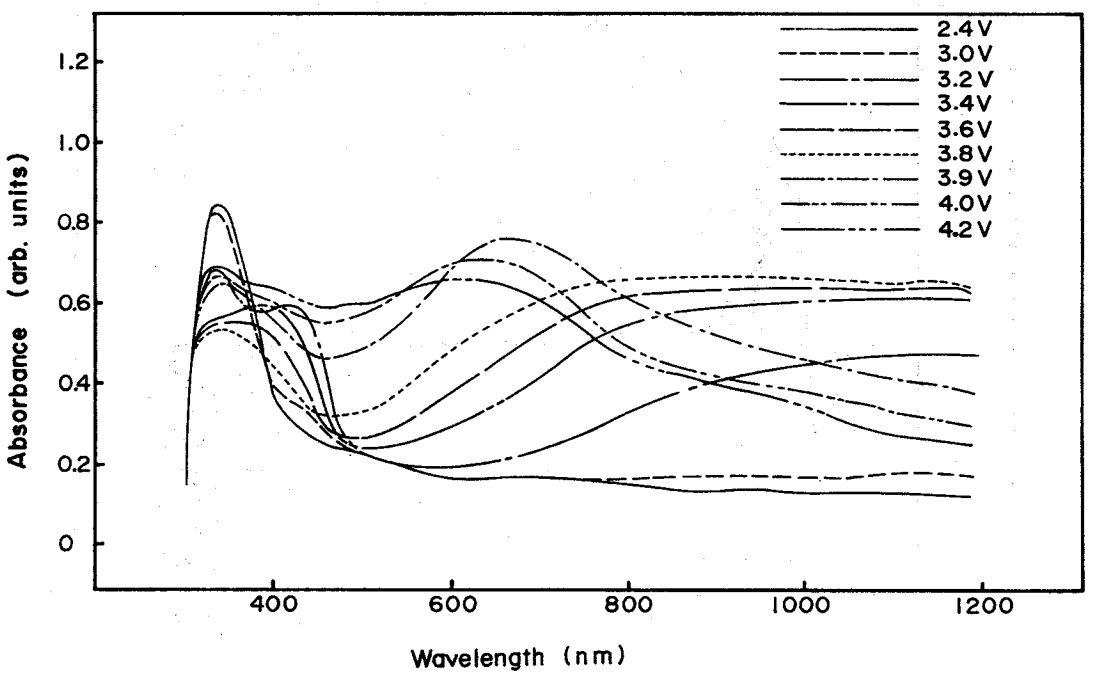


図3-12 非水電解液中でのドーピングによる UV-NIR スペクトルの、その場測定
電解液：3.0 モル $LiBF_4$/PC-DME(7:3)

イクリックボルタモグラムの第一酸化波の第一波がポーラロンの生成、第二波がバイポーラロンの生成に対応していることになる。A 領域のドーピングでは等吸収点が観測されなかった。このことはポーラロンが、ある程度の濃度に到達するまでポーラロンからバイポーラロンへの転移が起らないことを示している。図3-14 は 3.35 V のドーピング電位におけるスペクトルをベースラインにして 3.35 ～3.75 V までの D 領域でのドーピングによる差スペクトルを示したものである。この領域では 440 nm の吸収はさらに減り続けるが、吸収ピークは 405 nm (3.06 eV) にシフトしたように見える。そして、600～800 nm (2.0～1.5 eV) の吸収が増え、480 nm の等吸収点が顕著になる。さらにドーピングが進んだ E 領域では、吸収スペクトルに大きな変化が観察される。即ち、1000 nm (VB-BP ; 1.24 eV) の吸収が急激に減衰し、代って 580 nm (VB-BP* ; 2.14 eV) の吸収が増大する。この変化に伴い、新たに 720 nm (1.7 eV) に等吸収点が現われる。現在のところ 580 nm (2.14 eV) の吸収は帰属することはできない。

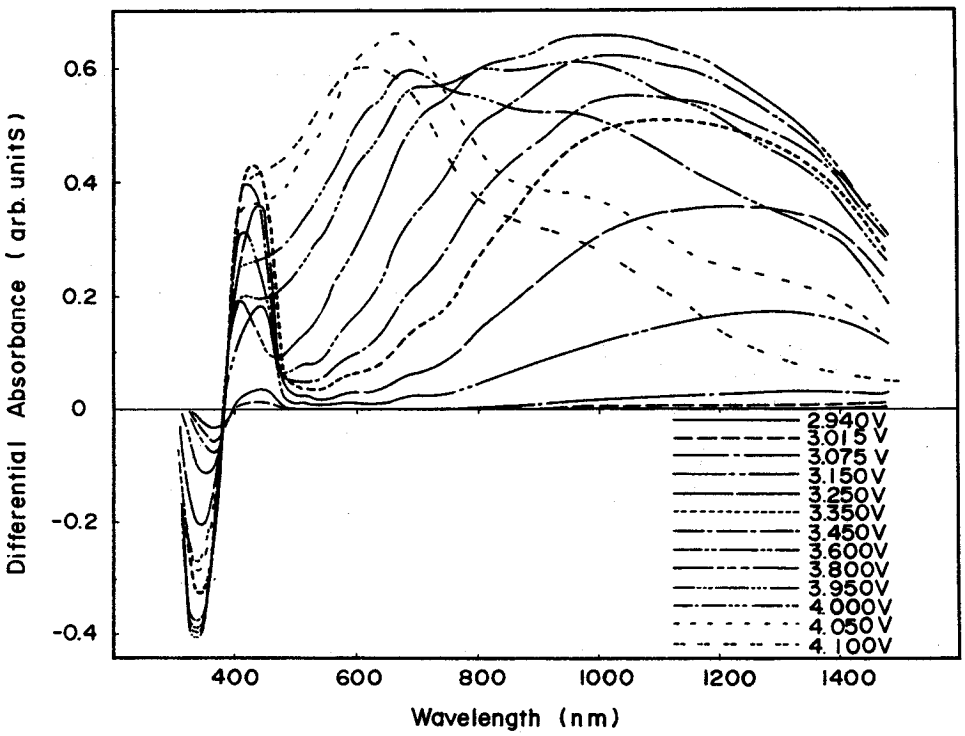


図3-13 ドーピングに伴う UV-NIR 差スペクトルの変化

基準スペクトル：白色ポリアニリン、電解液：3.0 モル $LiBF_4$/PC-DME(7:3)

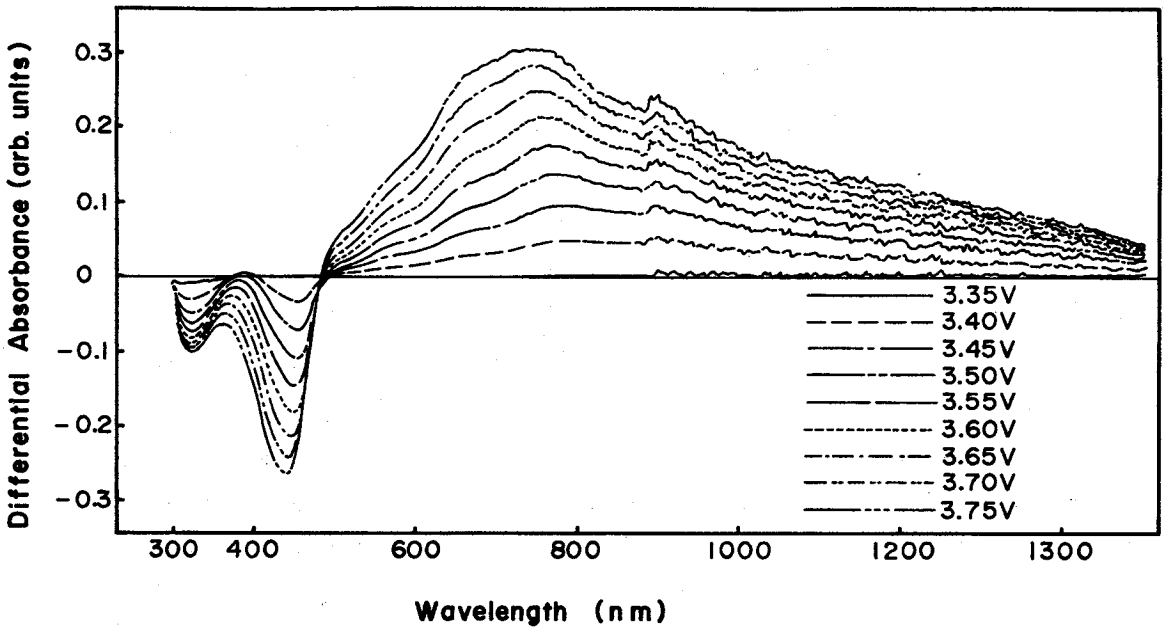


図3-14 ドーピングに伴う UV-NIR 差スペクトルの変化

基準スペクトル：3.35 V におけるスペクトル、電解液：3.0 モル $LiBF_4$/PC-DME(7:3)

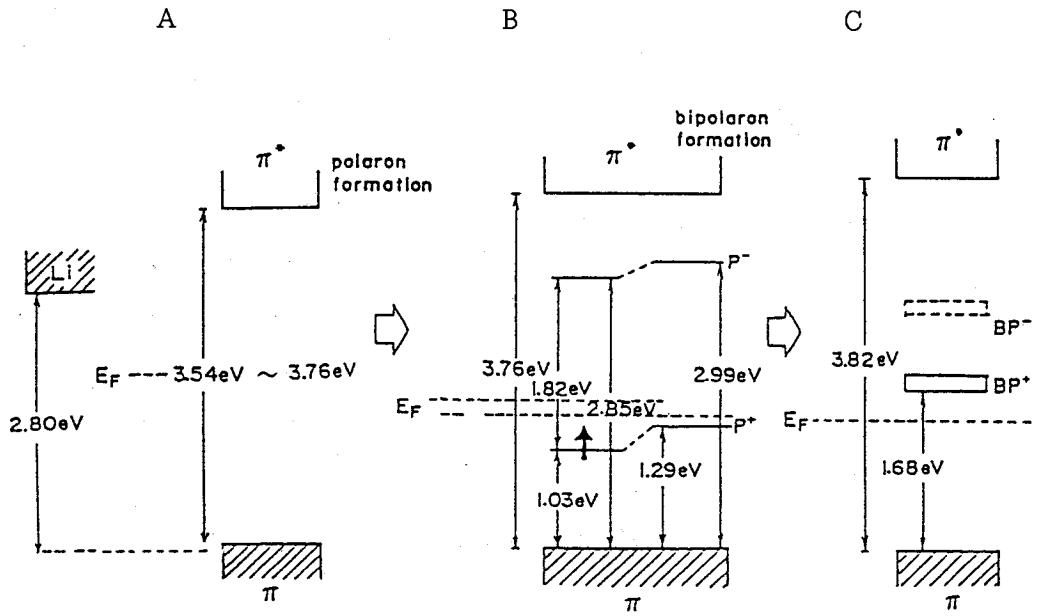


図3-15 PANI のバンドモデル

A：中性状態　B：ポーラロンの生成　C：バイポーラロンの生成

スペクトル変化及び等吸収点の観測からも予想されるように、ポリアニリンのドーピングは複雑な構造転移を起こしながら進行していくと考えられる。各電位における吸収スペクトルの帰属から、エネルギー準位図は図3-15 のようになる。完全還元状態における 330 nm の吸収は VB-CB 遷移によるものと見なすことができた。エネルギー図を用いてドーピングによる電子状態は次のように説明できる。ドーピングと共にバンド間にはポーラロン準位が生成し、この準位はドーピングが進むにつれてバンド間の内側にシフトする。一方フェルミレベルがバンド間の中央に位置するとすればドーピングの進行に伴い価電子帯から電子が引き抜かれフェルミレベルは価電子帯に近づいてゆく。そして、ほぼ 3.35 V のドーピングレベルで、フェルミレベルはポーラロン準位 (P) と交差する。ポーラロン準位にはスピンは存在できなくなるためバイポーラロン (BP) へと転移すると説明できる。

これまでは BF_4^- のドーピングに対するポリアニリンの吸収スペクトル変化を検討してきた。図3-16 に AsF_6^- をドーパントとしてドーピングを行ったときの還元状態のスペクトルに対する UV-NIR 差スペクトルの変化を示した。アニオンが BF_4^- の場合に比べ、AsF_6^- では、より高い電位までポーラロンは安定であることが示唆された。

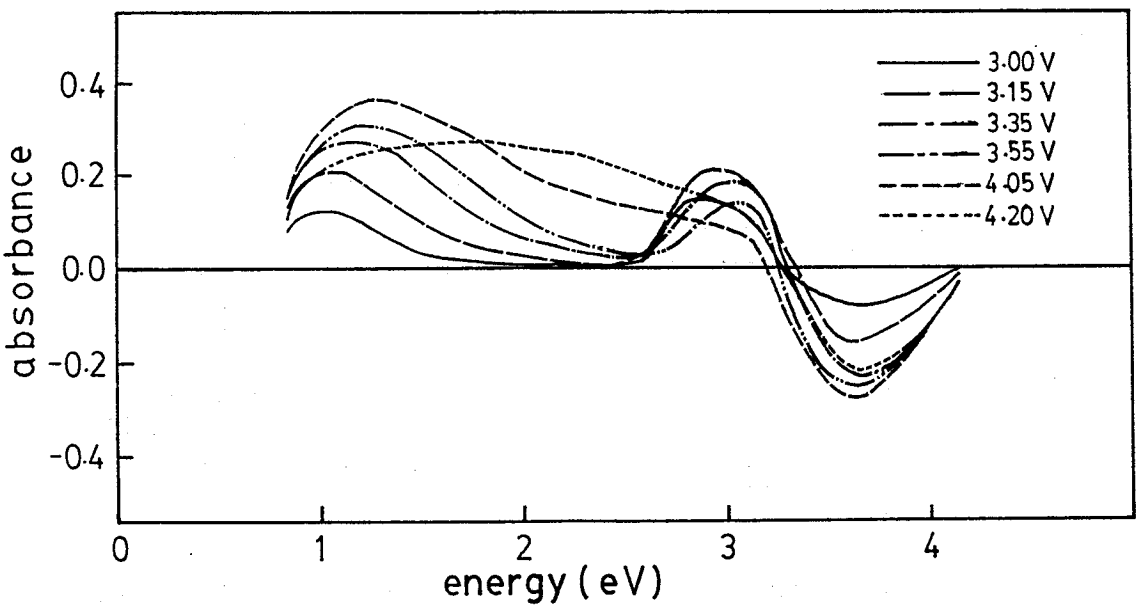


図3-16 ドーピングに伴う UV-NIR 差スペクトルの変化

基準スペクトル：白色ポリアニリン、電解液：3.0 モル $LiAsF_6$/PC-DME(7:3)

３．３　ポリアニリン／有機アクセプター錯体の形成

有機ドナー分子と有機アクセプター分子から、TTF-TCNQ のような、分子間電荷移動錯体が形成されることは良く知られているが、ポリアニリンもルイス酸、ルイス塩基をドープすることにより、一種の錯体を形成する。従って、ポリアニリンに有機アクセプターを作用させれば閉殻構造からの電荷移動反応により分子間電荷移動錯体が形成されることが予想される。ポリアニリンやポリピロールはイオン化ポテンシャルが小さいためドナー性が強く[12]、空気中あるいは溶液中で完全還元状態を保持することができず、空気中の酸素や溶液中の溶質との相互作用により安定化する。即ち、ポリアニリンの還元体は、電解質溶液中では自発的な錯形成反応を引き起こし[13]、自然に 3.24 V 付近までドーピングが進行する。この性質を利用すれば、キノン類のような有機アクセプターとの錯形成も可能であると考えられる。Torrance らは電荷移動錯体において錯体のイオン性、中性の概念を導入したが[14]、このような観点からポリアニリン／有機アクセプターについて考察した。

３．３．１　試料

ポリアニリン／有機アクセプター錯体は、錯形成溶液中に約 1 g/ℓ の白色ポリアニリンを浸漬することにより作製した。錯形成溶液は、有機アクセプター 0.01 モルを、アセトニトリルに溶解して調製した。錯体形成は空気中及びアルゴンガス雰囲気下で 72 時間浸漬放置することにより行った。有機アクセプターとしては 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノパラベンゾキノン（DDQ)、テトラシアノエチレン（TCNE)、テトラシアノパラベンゾキノン（TCNQ)、2,6-ジクロローパラベンゾキノン（DCBQ)、パラベンゾキノン（BQ)、パラトルキノン（TolBQ)、ナフトキノン（NQ)、テトラメチルベンゾキノン（TMeBQ)、ブロマニル、クロラニルの試薬特級（関東化学）をそのまま用いた。また、アセトニトリルは真空精製を行ったものを使用した。

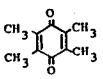
３．３．２　実験方法

自然電位の測定には東方技研製 polarization unit PS-02 を用いた。UV-NIR スペクトルは、島津 UV-3000 を用いて測定した。XPS は VG サイエンティフィック社製 ESCALAB MK-II を用いて測定した。赤外吸収スペクトルは日本分光製 FT/IR 7000 を用い、KBr 錠剤成型法により測定した。導電率の測定は二端子法及び、四端子法により測定した。サイクリックボルタモグラム、自然電位、光学吸収スペクトルの各測定には、電極単位面積（1 cm^2）当り 40 mC の電荷を投入して得られた薄膜試料を使用した。また、導電率の測定については電極単位面積（1 cm^2）当り 5 C の電荷を投入して得られた 0.15 mm の厚膜試料を加圧成形することにより使用した。

3．3．3　実験結果及び考察

表3-1 にキノン類の電気化学酸化還元電位を示した。錯形成反応はアセトニトリル溶液中で容易に進行した。−0.7 V vs SCE 以上に酸化還元電位を持つアクセプターでは錯形成反応は速く、ポリア

表3-1 有機アクセプターの構造と酸化還元電位

Compound		$E_1^{0\prime}$(V vs.SCE)	$E_2^{0\prime}$(V vs.SCE)	Solution
DDQ		+0．51	−0．30	AN 0.1M TEAP
Chlor -anil		+0．01	−0．71	AN 0.1M TEAP
Brom -anil		0．00	−0．72	AN 0.1M TEAP
DCBQ		−0．18	−0．81	AN 0.1M TEAP
BQ		−0．51	−0．14	AN 0.1M TEAP
TOLBQ		−0．58	−1．10	AN 0.1M TEAP
TMeBQ		−0．84	−1．45	AN 0.1M TEAP
NQ		−0．71	−1．25	AN 0.1M TEAP
AQ		−0．94	−1．45	AN 0.1M TEAP
TCNQ		+0．13	−0．29	AN 0.1M LiClO
TCNE		−0．17	−1．17	AN 0.1M TEAP
Oxigen	O_2	−0．82	−	AN 0.1M TEAP

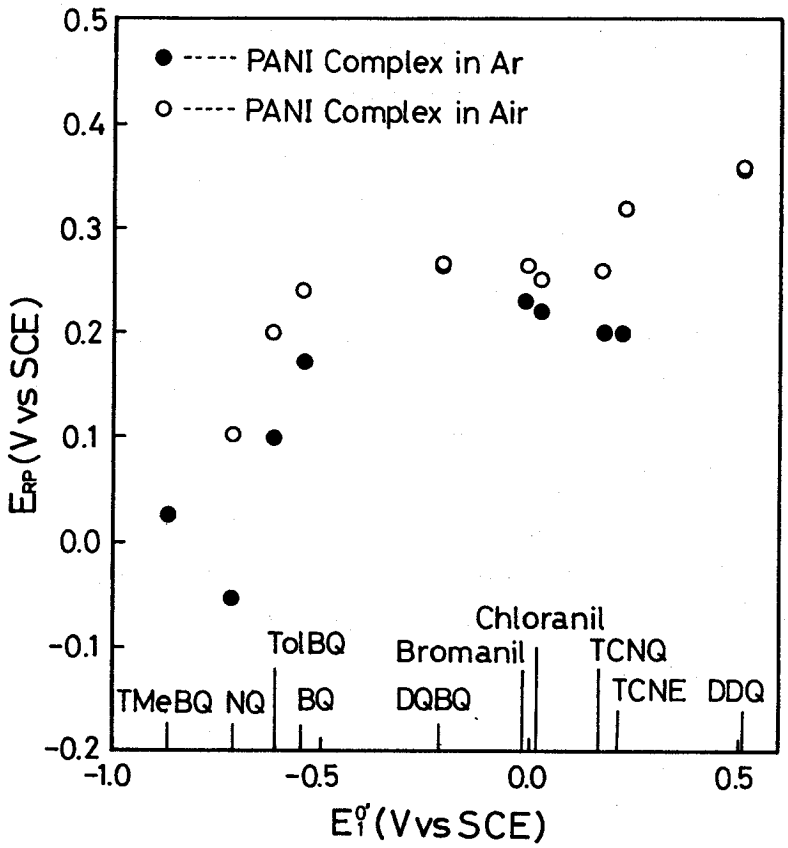


図3-17 有機アクセプターの酸化還元電位とPANI/有機アクセプター錯体の自然電位との関係

表3-2 PANI/有機アクセプター錯体の分析結果

Acceptor[a)]	$E_1^{0'}$ (acceptor) / V vs. SCE	E_{RP} / V vs. Li/Li^+	Conductivity / S cm^{-1}	Acceptor content / wt%
DDQ	0.51	3.40	4.6×10^{-5}	14.3 (0.067)[b)]
TCNE	0.21	3.20	2.5×10^{-5}	10.2 (0.073)
TCNQ	0.17	3.20	5.6×10^{-4}	1.3 (0.0065)
Bromanil	-0.01	3.23	1.7×10^{-7}	–
Chloranil	-0.02	3.22	2.3×10^{-8}	–
DCBQ	-0.21	3.26	8.8×10^{-7}	–
BQ	-0.54	3.17	2.0×10^{-9}	2.9 (0.025)
TolBQ	-0.62	3.10	2.0×10^{-9}	–
NQ	-0.71	2.95	6.2×10^{-9}	–
TMeBQ	-0.87	3.03	2.1×10^{-9}	–

ニリンをアクセプター溶液に投入すると同時に色変化を伴って進行した。図3-17 はアクセプターの酸化還元電位に対してポリアニリン錯体の自然電位をプロットしたものである。両者の間には正の相関が認められ、酸化還元電位の高い(アクセプター性の強い)アクセプターとの錯体ほど自然電位も高い傾向にある。表3-2 にポリアニリン錯体の元素分析結果から求めたアクセプターの含有量を示した。アクセプター性の強い有機アクセプターほど、ポリアニリンユニット当りに換算した含有比率は高い傾向にある。

電気化学ドーピングと同様、キノン類との錯形成によっても吸収スペクトルが変化する。図3-18 にキノン類との錯形成による UV-NIR スペクトルを示した。錯形成による吸収は有機アクセプターの種類によって異なるが、大まかに (A) 440 nm、(B) 550 nm、(C) 650 nm、(D) 900 nm、(E) 1000～nm 付近の五つの特徴的な波長領域に分類される。DDQ と DCBQ を除いて (A)、(B)、(D) の各領域には電気化学ドーピングで見られたポーラロンに起因する吸収が見られる。このようなアクセプター強度の違いによる吸収スペクトルの変化は、有機分子性結晶においてファンデルワールス結晶のような中性結晶がイオン性結晶に相転移する現象に類似している[15]。強いアクセプターとポリアニリンの錯体はイオン性であることが示唆される。

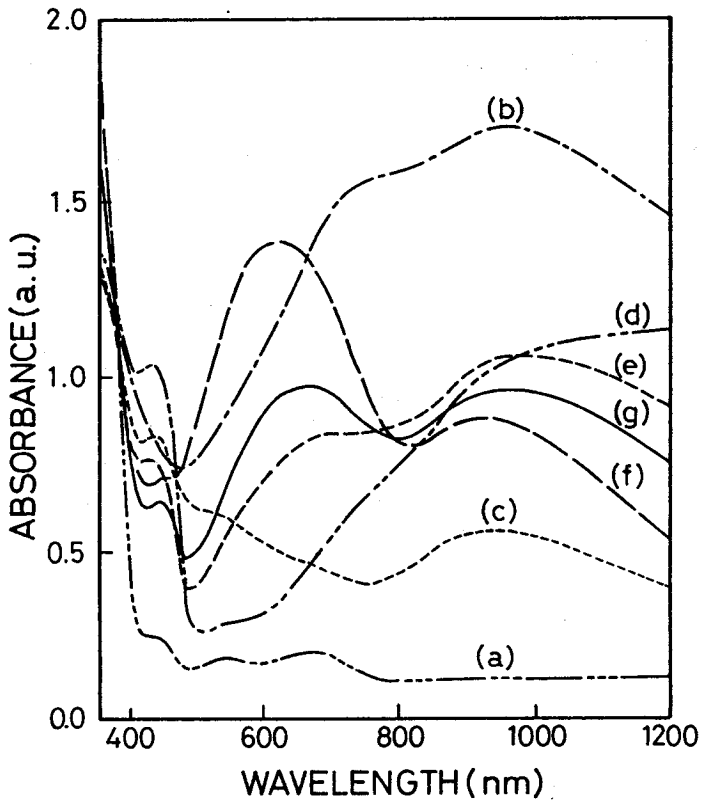


図3-18 PANI/有機アクセプター錯体の UV-NIR スペクトル
(a) NQ、(b) DDQ、(c) TCNE、(d) TCNQ
(e) Bromanil、(f) DCBQ、(g) BQ

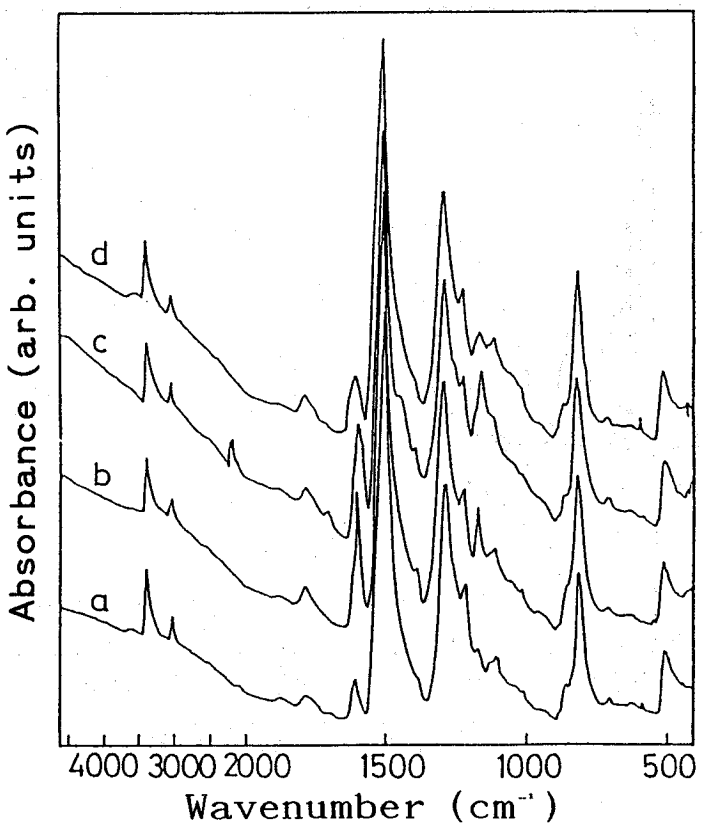


図3-19 PANI/有機アクセプター錯体の IR スペクトル
(a) undoped PANI、(b) BQ、(c) TCNQ、(d) DDQ

図3-19 はポリアニリン還元体の赤外吸収スペクトルである。1610cm^{-1} にはキノイド構造、1500cm^{-1} にはベンゼノイド構造に起因する吸収が観測される。アクセプターの種類によって 1610cm^{-1} の吸収が大きく変化したが、1500cm^{-1} の吸収に大きな変化はない。これに対して 1140cm^{-1} （4級化窒素原子に起因した吸収）の吸収強度は導電率が大きいほど大きく最も顕著に変化した。1140cm^{-1} の吸収強度をアクセプターについて整理すると、HCl > DDQ > TCNE > TCNQ > BQ のようになり、アクセプター性の強い順になっている。ポリアニリンの窒素原子の結合状態については、XPS による窒素の結合エネルギーからも解析することができる。DDQ、TCNQ では QN 構造に起因する 402.4 eV にピークが見られ、DCBQ, BQ などの比較的弱いアクセプターでは BNH 構造に起因する 400.8 eV にピークが観測された。また、アクセプターが酸素の場合、398 eV に帰属できないピークが観測された。この結果を赤外吸収スペクトルの結果と合わせて考察すると、ポリアニリンは −0.2 V 以上に酸化還元電位をもったアクセプターとの錯体において強いイオン性を示していると考えられる。

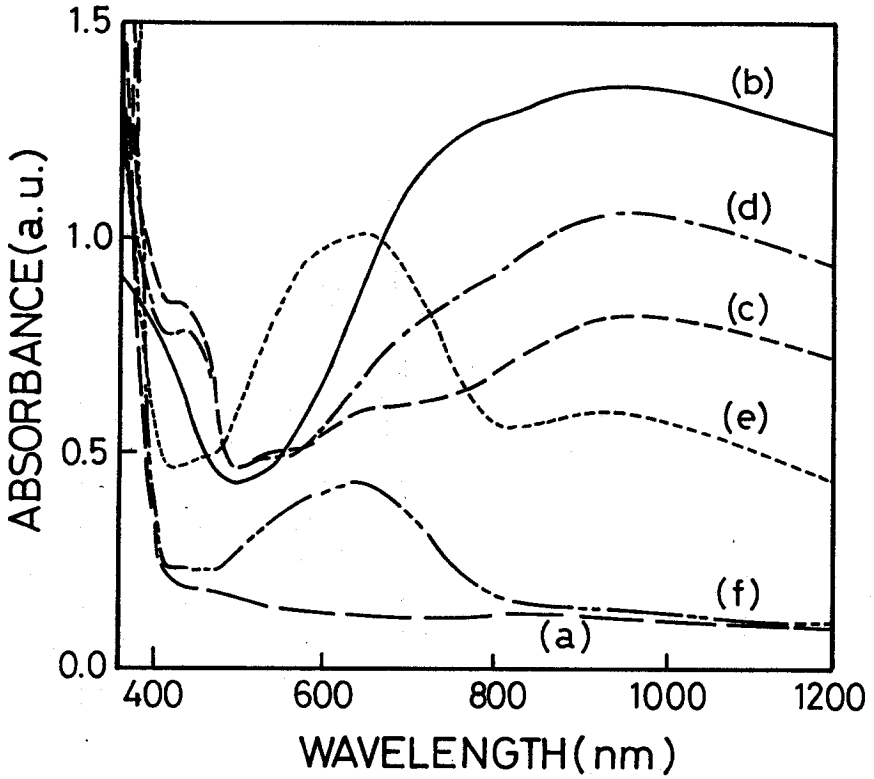


図3-20 空気中で調整した PANI/有機アクセプター錯体の UV-NIR スペクトル
(a) undoped PANI、(b) DDQ、(c) TCNE、(d) TCNQ、(e) DCBQ、(f) NQ

一方、図3-20 に空気中での錯形成反応で得られた錯体の UV-NIR スペクトルを示した。TCNQ, TCNE ではポーラロンによる 440 nm の吸収が見られるが、NQ では 629 nm に新たな吸収が観測され 440 nm の吸収は見られない。この吸収はポリアニリンの酸素ドープによる吸収 (629 nm) に一致する。TCNQ、TCNE ではポーラロンによる吸収だけでなく、600 nm 付近にも吸収が見られ、また、長波長側にも強い吸収が見られる。600 nm 付近の吸収は、図3-19 では観測されないことから、酸素による影響と考えられる。

酸素の酸化還元電位は −0.82 V であるから酸素は NQ と同程度の強度を有するアクセプターとして錯形成に関与している可能性がある。空気中での錯形成反応で得られた錯体では、アルゴンガス雰囲気下で得られたものに比べ、有機アクセプターの含有比率は高い傾向にあり、また酸素が約 20 wt% も検出される。空気中での錯形成反応で得られた錯体で観測された図3-20 の吸収スペクトルは、ポリアニリン／有機アクセプター錯体の吸収にポリアニリンと酸素の錯形成による吸収が重畳されたものと考えられる。

ポリアニリン中の酸素は、加熱、脱気処理によっても取り除くことはできない。このため、既に第２章で予想したように酸素分子は系内に一種のドーパントとして取り込まれているものと考えられる。ポリアニリンのドーピングは −0.2 V 付近から始まるから、この付近に酸化還元電位を持つアクセプターとは電荷移動錯体（CT 錯体）を形成する可能性がある。UV-NIR 吸収スペクトルの結果から、ポリアニリンの酸化還元電位と有機アクセプターの酸化還元電位の差に対応した電荷移動による吸収（CT バンド）を特定することは困難であるが、スペクトル中に CT バンドが現われている可能性も否定できない。電気化学ドーピングではイオン性ドーパントが窒素原子上に配位していると考えられた。これに対して、CT 錯体を形成しているとすれば、アクセプターはフェニレン環の π 電子と相互作用できる位置に存在すると考えられる。酸素が多量に検出される理由が、他のドーパントのイオン半径に比べ酸素分子が小さいために起こるサイズ効果によるものか、あるいは酸素のドーピングサイトが電気化学的ドーピングによってドープされるイオン性ドーパントのドーピングサイトと異なることによるものかは、今後の重要な研究課題である。

3．4 結 言

（1）ポリアニリンは非水電解液中においても可逆なドーピング特性を示し、大きく分けて二つの酸化状態が存在する。このうち、第一酸化状態に対応したボルタモグラムにはさらに二つのピークが存在することが見いだされた。

（2）ポリアニリンの非水電解液中におけるサイクリックボルタモグラムの形状は、電解液中のドーパントである陰イオン種の影響を受けることが明らかになった。また、サイクリックボルタモグラムの形状は、陰イオン種の影響のみならず、陽イオン種の影響も大きく受けていることが明らかになった。

（3）ポリアニリンのサイクリックボルタモグラムに現れた第一酸化波における第一波と第二波の強度比は電解質濃度によって変化し、高濃度電解液中においてドーピング量は高くなることが明らかになった。このことからポリアニリンにおけるドーピングモデルを提案した。

（4）非水電解液中では、5 V vs Li/Li^+ 付近までの高いドーピング電位に対しても本質的に安定であることが明らかになった。

（5）インピーダンス測定から、ポリアニリン薄膜のドーピングは有限拡散であることが明らかになった。またセルインピーダンスの測定から、電極界面における反応抵抗、二重層容量が明らかになった。

（6）ポリアニリンのドーピングによる UV-NIR 吸収スペクトルの、その場測定からバンド構造が明らかになった。ポリアニリンの完全還元体は VB-CB 遷移による単一の吸収を示し、バンドギャップは 3.76 eV と求められた。また、電気化学ドーピングにより、2.82 eV、1.82 eV、0.95 eV にポーラロン準位の生成による吸収が、1.24 eV、2.14 eV にはバイポーラロン準位の生成による吸収が観測された。

（7）ポーラロン、バイポーラロンの安定性は電解質の濃度に依存していることが明らかになった。$LiBF_4$ を電解質とした非水電解液中では、電解質濃度が高いほどバイポーラロンは安定であった。

（8）ポーラロン、バイポーラロンの安定性はドーパントの種類に依存していることが明らかになった。ドーパントとして AsF_6^- を選択した場合では BF_4^- に比べ、より高い電位までポーラロンは安定であることがわかった。

（9）ポリアニリンは自発的ドーピングにより、有機アクセプターとの間で錯体を形成することが明らかになった。アクセプター強度と錯体の電位の間には相関が見られた。

（１０）アクセプター性の強い有機アクセプターとの錯体では UV-NIR スペクトルにポーラロンによる顕著な吸収が見られた。これに対して、アクセプター性の弱いものでは 625～655 nm に特徴的な吸収が観測された。

（１１）錯体の導電率はアクセプター性の強いもの程高く、これは 1140 cm^{-1} の赤外吸収スペクト

ルの強度に対応し、DDQ > TCNE > TCNQ > BQ の順であった。また、XPS 測定により窒素原子の電子の結合エネルギーを測定したところ DDQ、TCNQ では、402.4 eV、DQ、BQ では 400.8 eV にピークが見られた。このことから、錯体の構造をイオン性と中性の概念から説明した。

（１２）酸素存在下での錯形成では 629 nm に特徴的な吸収が現れ、ポリアニリン中に酸素が多量に取り込まれていることが明らかになった。これは酸素がポリアニリンに対してアクセプターとして作用し錯体を形成したためと考えられた。

第３章参考文献

1) Shirakawa, E. J. Louis and A. G. MacDiarmid : J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1977) 578

2) P. J. Nigrey, A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger : J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1979) 594

3) H. Mazurek, D. R. Day, E. W. Maby, J. S. Abel, S. D. Senturia, M. S. Dresselhaus and G. Dresslhaus : J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 21 (1983) 537

4) P. J. Nigrey, D. MacInnes Jr., D. P. Nairns and A. G. Macdiarmid : J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 1651

5) T. Kobayashi, H. Yoneyama and H. Tamura : J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 161 (1984) 419

6) S. I. Chao and M. S. Wrighton : J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 7389

7) A. Kitani, M. Kaya, J. Yano, K. Yoshikawa and K. Sasaki : Synth. Met., 18 (1987) 341

8) P. M. McManus, R. J. Cushman and S. C. Yang : J. Phys. Chem., 91 (1987) 744

9) K. Yakusi, L. J. Lauchlan, T. C. Clark and G. B. Street : J. Chem. Phys., 79 (1983) 4774

10) 花井哲也 ; " 膜とイオン" (化学同人, 1978)

11) T. Boschi, G. Montesperelli, P. Nunziante, G. Phistoia and P. Fiordiponti : Solid State Ionics, 31 (1989) 281

12) J. L. Bredas, B. Themans and J. M. Andre : J. Chem. Phys., 78 (1983) 6137

13) A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter and A. J. Epstein : Synth. Met., 18 (1987) 285

14) J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle, and V. Y. Lee : Phys. Rev. Lett., 26 (1981) 253

第４章　ポリアニリンの電気的磁気的性質

4．1 緒 言

一般に高分子自身は反磁性体であるから、本来電子スピン共鳴（ESR）による信号を示さない。しかし、多くの導電性高分子は強い ESR を示し、ESR によって観測されるスピンは導電性に深く関与していると考えられている。不純物をできるだけ含まないポリアセチレンにドナー性あるいはアクセプター性のドーパントをドープすることで系統的に導電率と磁化率が測定された[1]。その結果、低いドーパント濃度では導電率は低いが磁化率は異常に大きく、ドーパント濃度が高くなると、導電率は高くなるが磁化率は電子、正孔の推定濃度に比べて極めて小さいことが発見された。こうしたポリアセチレンの電気的磁気的性質はソリトン[2]と呼ばれる電子状態によって説明された。これに対して非縮退系の導電性高分子ではポーラロン、バイポーラロンという概念が与えられた[3]。電子が一つ抜かれることによって局所的に主骨格の原子の位置が変化して安定化する状態がポーラロンである。ポーラロンは電荷もスピンも持っているためドーピングによりポーラロンが増加すると、導電率の上昇と共に ESR 信号も大きくなる。さらにドーピングが進むと、ポーラロンの相互作用によりバイポーラロンが形成される。バイポーラロンは電荷は持っているがスピンは持っていない。従ってバイポーラロンの生成とともに ESR の信号強度は減少する。さらに高い濃度までドーピングが進むとバイポーラロン準位の重なりによりポーラロンバンドが形成され、パウリ常磁性的な物性が現われると考えられている[4]。

ポリアニリンでは、導電率はドーピングと共に増加するが高いドーピング電位で導電率の低下が起こる。このようなポリアニリン特有の電気的性質は水系電解液中において詳細に検討され、その結果、導電率はドーピング電位に対して最大値をとるようになる。プロトン酸水溶液中においては導電率の最大値を示す電位が pH により変化することが明らかにされている[5]。こうしたポリアニリンの電気的性質については磁性との関係から考察されているが[6]、導電機構と磁性の関係については不明な点が多い。

本章ではポリアニリンの非水電解液中でのドーピングに伴う導電率、ESR の変化について、その場測定を行い、その測定結果から導電性のメカニズムについて考察した。

4．2 試 料

ポリアニリンはアニリン（関東化学 試薬特級）とHBF_4 又は、硫酸（関東化学 試薬特級）の酸性水溶液中において電解重合法によって作製した。

硫酸水溶液中での重合は、ガラスセルを使用し、作用極に白金又は SnO_2 透明ガラス電極（4 Ω／□ 日本板ガラス製）、対極に白金ワイヤ、参照極に飽和カロメル電極（SCE）を用いて 0.5 モル アニリン、5.5 規定硫酸水溶液中で 0.8 V vs SCE の定電位電解重合法により実施した。また、HBF_4 中での重合

は 1.0 モル アニリン、3.0 規定 HBF_4 水溶液中で作用極に白金を用いた他は硫酸水溶液中と同様にして実施した。測定には、as-grown フィルムあるいは、白色ポリアニリンを使用した。白色ポリアニリンは、−0.4 V vs SCE の電位で重合膜の脱ドーピング操作を行い、さらに 20 % ヒドラジン水溶液で還元した後、水、アセトニトリルの順で洗浄、乾燥することにより作製した。

化学重合ポリアニリンはアニリン（関東化学 試薬特級）、硫酸（関東化学 試薬特級）及び過硫酸アンモニウム（関東化学 試薬特級）から第２章の図2-2 のスキームに従って作製した。置換ポリアニリンとしては、モノマーにアニシジン、2,5-ジメトキシアニリンを用いた以外はポリアニリンと同様の方法で、ポリオルトアニシジン及びポリ-2,5-ジメトキシアニリンを作製した。

４．３　実験方法

４．３．１　導電率測定

電解重合ポリアニリンの as-grown フィルム及び化学重合ポリアニリンの加圧成形体の導電率は

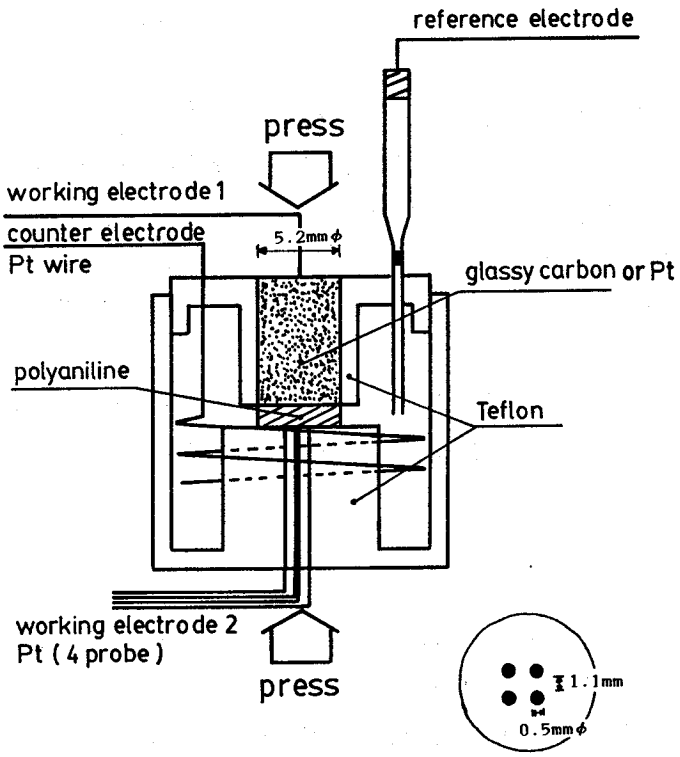


図4-1 導電率のドーピングによる、その場測定用セル

四端子法により測定した。また、電解液中における導電率の、その場測定は、図4-1 に示した測定セル及び測定系により行った。ポリアニリンフィルムを白金よりなる作用極 W(I)、四本のピン電極が埋め込まれた作用極 W(II) の二つの作用極間に配置し、デュアルポテンシオスタットにより両電極間の電位差を 0～50 mV の範囲で変化させ、その時の V-I 特性から導電率を求めた。

非水電解液中での測定にはプロピレンカーボネイト／ジメトキシエタン (7:3) 混合溶液を用いた。

4．3．2 ESR 測定

ESR の測定は BRUKER 社製 ESP300 により 9.74 GHz の X バンドを用いて行った。また、マイクロ波の出力は 200 μW とした。標準試料には 1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル (DPPH) を用いた。ドーピングによる、その場測定は図4-2 に示した ESR 管により行なった。試料管には直径 3 mm の ESR 管を用い、管内にポリアニリン薄膜とリチウム金属の疑似 2 極セルを構成して所定の電解液中で測定した。ポリアニリン薄膜としては ITO 電極 (1.0 mm (巾) × 20 mm (長) × 1.1 mm (厚))上に単位面積(1 cm^2) 当り 40 mC になるように重合したものを使用した。

温度特性には ITO 電極 (3.0 mm (巾) × 20 mm (長) × 1.1 mm (厚)) 上に単位面積 (1 cm^2) 当り 80 mC になるように重合した薄膜を用い、直径 5 mm の ESR 管で測定した。

化学重合ポリアニリンとその誘導体の ESR は、as-synthesis の粉末試料を充分に乾燥して、直径 5 mm の ESR 管に所定量を入れて測定した。

非水電解液中での測定では、導電率測定と同様の電解液を使用した。

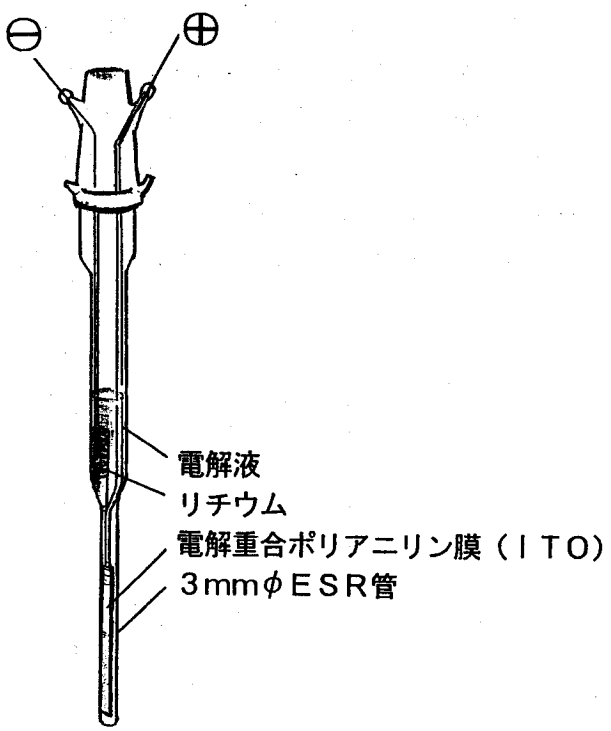


図4-2 ESR のドーピングによる、その場測定用セル

4．4　実験結果及び考察

4．4．1　ポリアニリンの電気的性質

電解重合ポリアニリン膜はフィブリル状の形態を有している。このためプラスチックとしての真密度の低さに加え、嵩密度はさらに小さい。重合直後の as-grown 膜の密度は 0.5 である。これよりほぼ完全にドーパントを取り除いた白色ポリアニリン膜では、約 0.3 と求められた。このような繊維状形態のポリアニリン膜は嵩高いために、測定用試料は加圧成形を行うことにより作製した。錠剤成型器の加圧成型圧力を増加させていくとポリアニリンの嵩密度は脱ドープ試料では 1.2、ドープ試料では 1.37 で、ほぼ一定値となり、弾性を持つプラスチックの板となった。これらの値をポリアニリンの真密度と考えた。加圧成形により変化させたポリアニリンの密度と導電率の関係を図4-3 に示した。 ポリアニリンの真空中での導電率は、空気中の値の約 2 分の 1 程度である。これはポリアニリンが空気中の水分の影響を受けたためと考えられる。このようなイオン性伝導に類似した現象は、導電性高分子ではしばしば観察されるが、その詳細は不明である。この他にも、イオン性伝導に類似した現象が見られる。ポリアニリンの V-I 特性は、常温、真空中では、基本的にはオーミックであるが、硫酸、塩酸などをドープしたポリアニリンの空気中における V-I 特性は、電圧掃引に対して図4-4(a) のような特性を示す。これに対して DDQ などとの錯体では (b) のように電流立上りの遅れは小さい。この (a) と (b) の差異の起源は明らかではないが、硫酸、塩酸などを

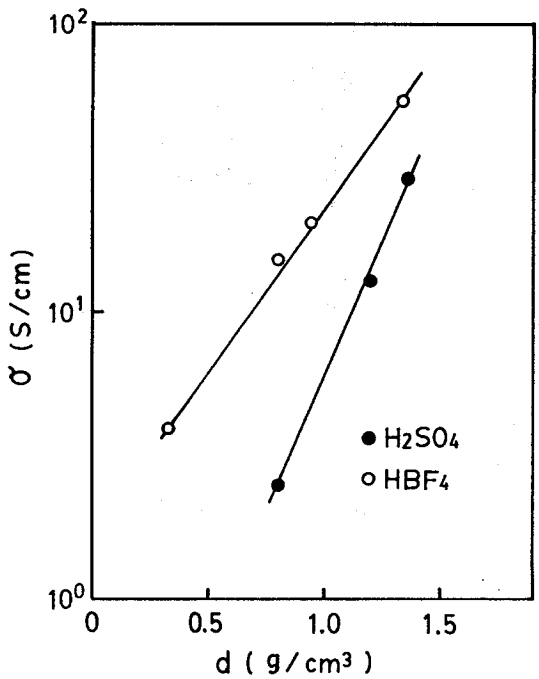


図4-3 PANI の密度と導電率の関係

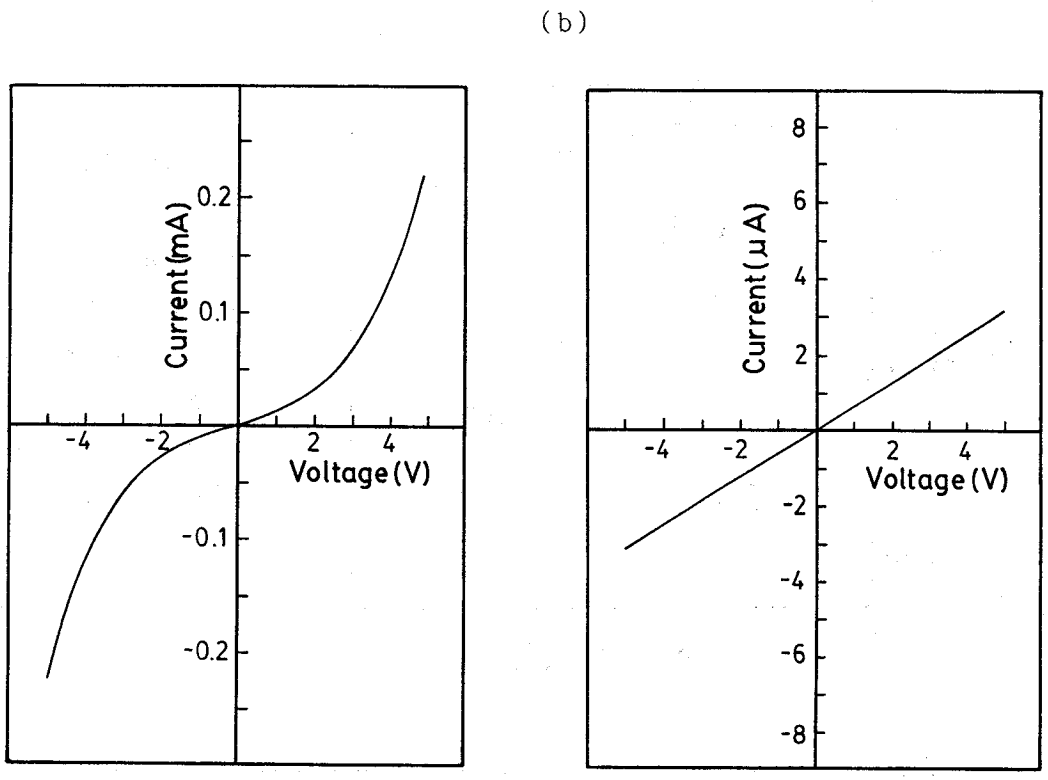


図4-4 PANI の V-I 特性の過渡応答

(a) 硫酸をドープした PANI (b) PANI/DDQ 錯体

ドープしたポリアニリンの空気中での電導にはイオン伝導の寄与も大きいためであると推察している。この異常な特性は真空中の測定では消える事から空気中の水分が影響している可能性がある。

図4-5 は、電解重合ポリアニリンの導電率の温度依存性である。図中の (A) は、硫酸中で重合した as-grown 膜、(B) は硫酸中で重合した白色ポリアニリンに BF_4^- をドープした膜、(C) は HBF_4 で重合した as-grown 膜について測定したものである。常温付近の導電率はいずれの試料もアレニウス型の温度依存性を示すが、高温域では、アレニウス型には従わない。図4-6(a) は硫酸をドープした試料の低温での抵抗率の温度依存性であるが、抵抗率は $T^{-1/3\sim1/4}$ に比例し増加し、擬一次元的に振る舞う。図4-6(b) はポリアニリン／TCNQ 錯体、(c) はポリアニリン／TCNE 錯体の抵抗率の温度依存性である。低温域ではやはり $T^{-1/3\sim1/4}$ に比例して増加し、擬一次元的に振る舞うことが明らかになった。

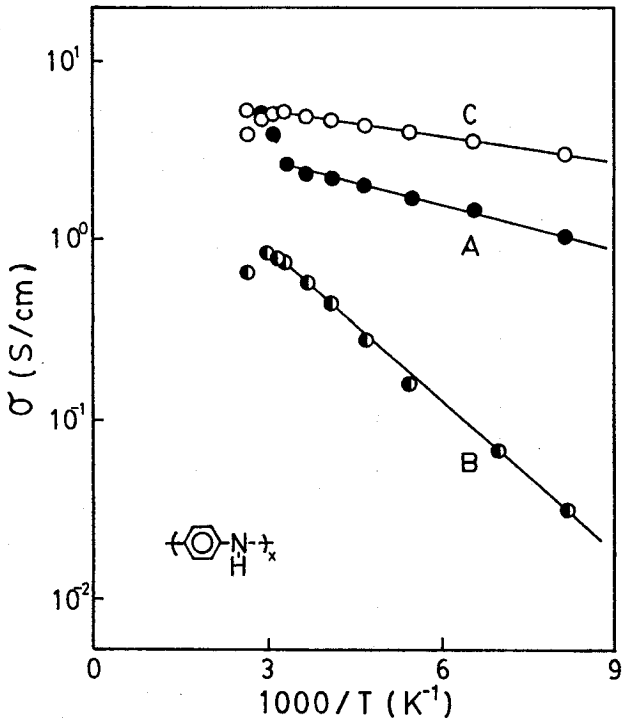


図4-5 導電率の温度依存性

A：硫酸中で重合した as-grown PANI

B：A を還元した後、テトラフルオロホウ酸をドープした PANI

C：テトラフルオロホウ酸中で重合したas-grown PANI

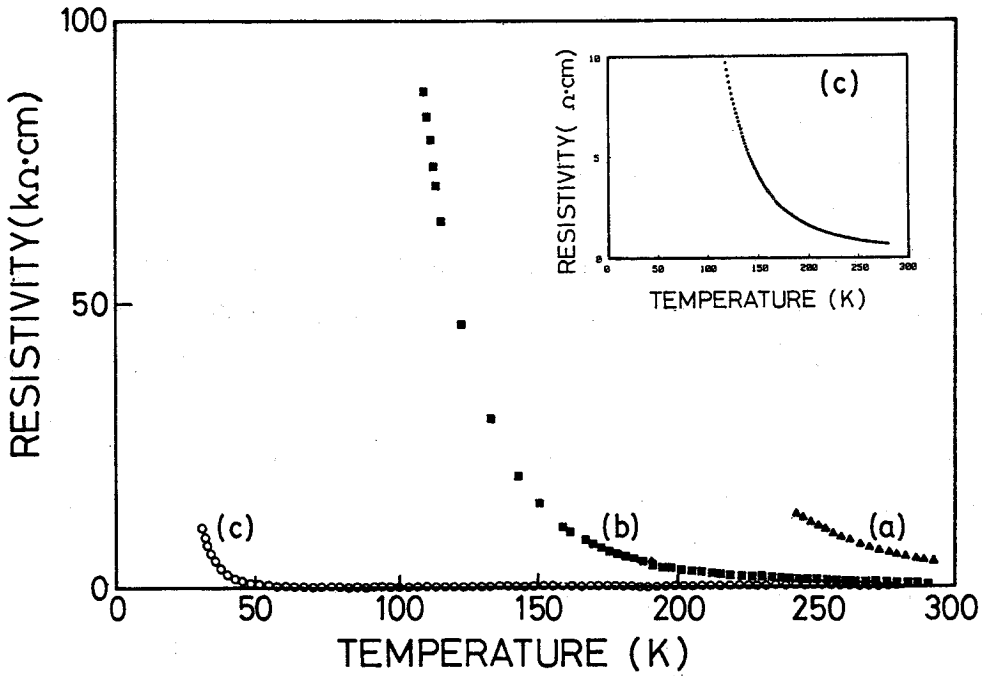


図4-6 低温域における抵抗率の温度依存性

(a) PANI/TCNE 錯体 (b) PANI/TCNQ 錯体 (c) 硫酸をドープした PANI

4．4．2　非水電解液中におけるドーピングに伴う導電率の変化

ポリアニリンは W（I）上に直接電解重合を行うことにより作製した。導電率測定には実験方法で記載された図4-1 のセルを用いた。二つの作用極 W（I）、W(II) の間に挟持した試料には、二つの電極からドーピング電位を印加し、W(I) と W(II) の間の電位差を ± 50 mV の範囲で変化させた。膜抵抗は、図4-7 に示したように電位差とW(I)、W(II) の間に流れた電流の V-I 特性の直線部分の傾きから求めた。W(II) には四本のピン電極が埋め込まれている。W(II)の電極面積が大きくなると、W(II) とポリアニリンの接触が充分とれないために電極面積を知ることができない。このため W（II）は４本のピン電極から構成し、測定に用いるピン電極の数を変化させて導電率の測定を行なった。図4-8 に示した様に、測定された電気抵抗は W(II) に埋め込まれたピン電極の数に比例する。このことは、使用した W(II) のピン電極の面積の和を電極面積として取扱うことができることを示している。

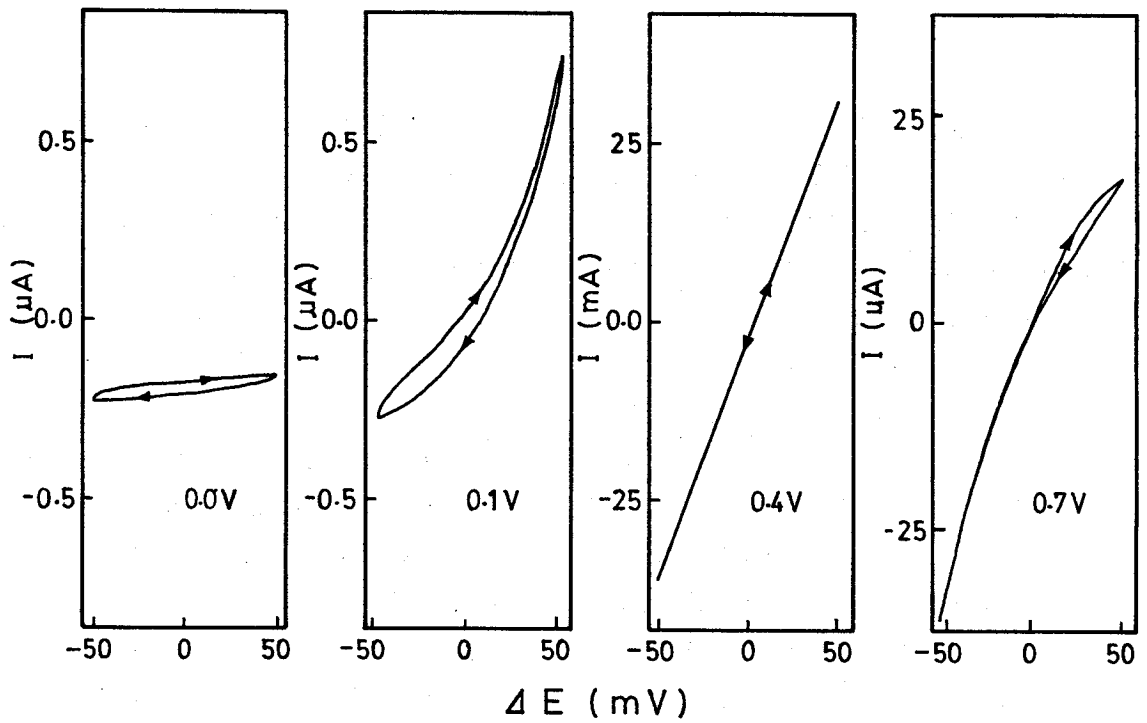


図4-7 導電率測定におけるバイポテンシオスタットの作用極間の電位差と電流の関係

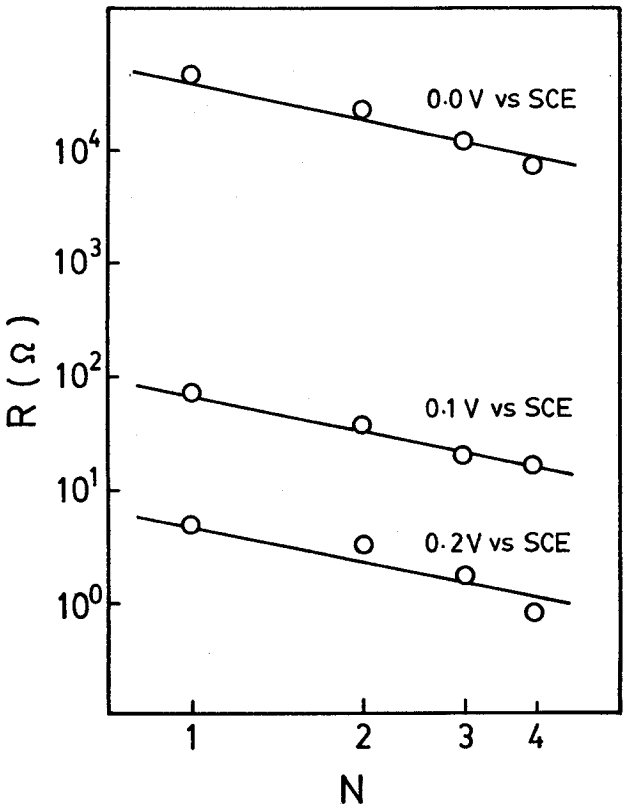


図4-8 導電率の、その場測定における電極数 N と抵抗 R の関係

図4-9 は水系電解液中におけるポリアニリンのドーピングに伴う導電率の変化である。電解液中での導電率は、ドーピング電位に対して最大値を示し、テトラフルオロホウ酸を用いて作製したポリアニリンでは 50 S/cm の高い値が得られた。非水電解液中においてもポリアニリンのドーピングに伴う導電率の変化は水系電解液中とほぼ同様の挙動を示す。図4-10 は BF_4^- 及び AsF_6^- アニオンをドーパントとしたときの非水電解液中における導電率である。これについて図3-6(b) のドーピング領域を用いて考察した。導電率は、還元状態では 10^{-10} S/cm 以下の絶縁体である。導電率はドーピングにより A 領域では第一酸化波の立上りと共に大きく変化する。そして B 領域では 10 % 程度のドーピング量で 10^{-1} S/cm まで一気に上昇する。ドーピングが進みサイクリックボルタモグラムの C、D 領域では導電率は最大値をとる。さらにドーピングが進み第二酸化波の E 領域では導電率は減少する。この導電率の変化は、吸収スペクトルに見られる 1.0～1.3 eV の吸収の変化に対応している。即ちドーピングに従って低エネルギー側の吸収が増大すると共に導電率も増大し、吸収が最大になると共に導電率も最大となる。そしてさらに高い電位では吸収は減少し導電率の低下につながる。このことはスペクトル変化との対応からバイポーラロン準位の安定性と密接に関係していると考えられる。

ポリアニリンのドーピング電位に対する導電率の変化は、電解質塩の種類によって異なる。AsF_6^-

のドーピングでは、4.05 V の高い電位までのドーピングに対して導電率の低下は小さい。これに対して BF_4^- のドーピングでは、3.85 V 以上のドーピング電位で導電率の低下が起こる。BF_4^- のドーピングでは、3.85 V の電位以上で吸収の減少が見られるのに対して、AsF_6^- では 4.05 V の電位まで吸収の減少は見られない。このことは導電率の電位依存性ともよく一致する。

表4-1 に各種の電解質溶液中で測定したポリアニリンの導電率を示した。特に、プロトン酸水溶液中では真空中における導電率を一桁も上回る値が得られている。

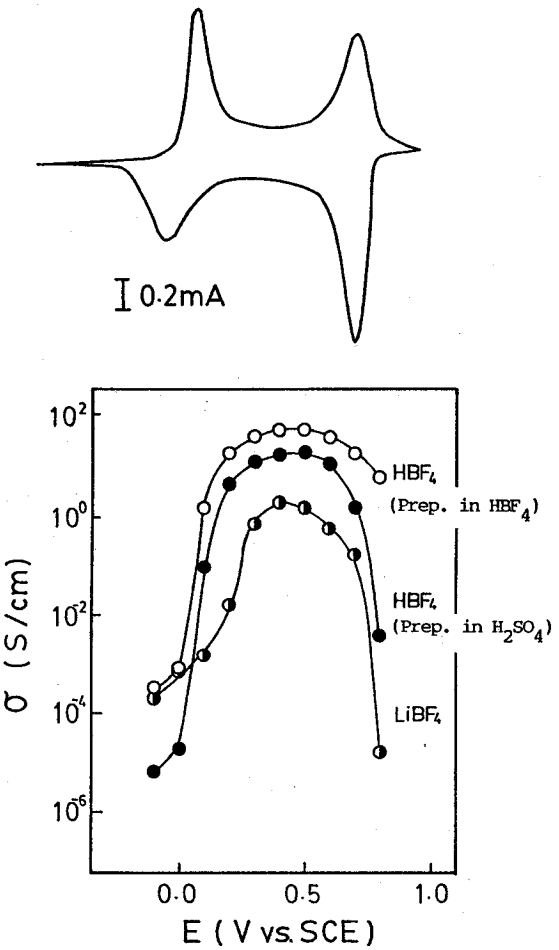


図4-9 水系電解液中でのドーピングによる導電率の変化

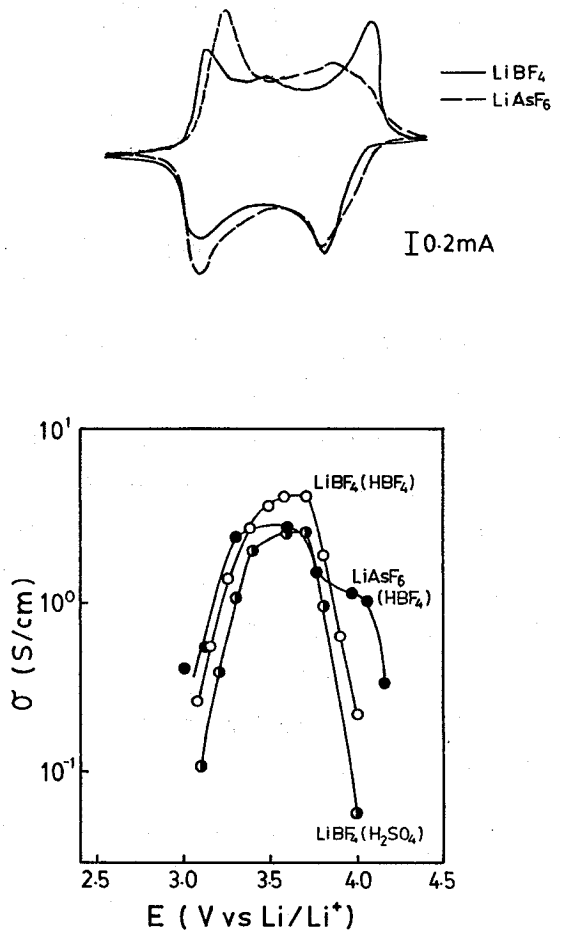


図4-10 非水電解液中でのドーピングによる導電率の変化

表4-1 測定条件と導電率の関係

電解重合用 支持電解質	ドーピング溶液	導　電　率 (S／cm²)
H_2SO_4	$LiBF_4/PC$	2.7 (0.5V vs Ag/Ag^+)
H_2SO_4	$LiBF_4/H_2O$	2.0 (0.4V vs SCE)
H_2SO_4	H_2SO_4/H_2O	1.2 (0.5V vs SCE)
H_2SO_4	CF_3COOH/H_2O	1.3 (0.4V vs SCE)
H_2SO_4	HBF_4/H_2O	12 (0.5V vs SCE)
HBF_4	HBF_4/H_2O	50 (0.4V vs SCE)

4．4．3　ポリアニリンの物性と ESR

ポリアニリンの as-grown 膜は高い導電性と共に強い ESR 信号を示す。しかし、白色ポリアニリンは絶縁体であり、ESR 信号は観測されない[7]。図4-11 に白色ポリアニリンのドーピングと ESR 信号の関係を模式的に示した。ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子では、ドーパントを含まない状態でも構造欠陥によると考えられる ESR 信号が観測されたが、白色ポリアニリンでは ESR 信号は観測されなかった。図4-12 には電解重合ポリアニリンの as-grown 膜及び化学重合ポリアニリンの as-synthesis 粉末の微分型 ESR 信号を示している。両者ともに信号はローレンツ型である。ESR 信号からスピン密度及び線幅 (peak-to-peak linewidth) を求めると 表4-2 のようになった。スピン密度は微分型 ESR 信号の二回積分値から求めた[8]。

ポリアニリンで観測される ESR 信号はドープ状態であってもローレンツ型の曲線を示し、金属電子特有のダイソン型曲線は観測されない。ESR で観測される信号の性質が金属的であるかどうかは、ポリアニリンの導電機構を考える上で重要である。ESR のダイソン型曲線はポリアセチレンで観測されているが、このような特性が ESR で観測されるのは、金属的電導を示す分子鎖が、表皮効果による表皮厚さよりも十分に長い場合である。ESR 測定における表皮効果 (skin effect) による表皮厚さ δ (skin depth) は cgs 単位系では (1) 式によって与えられる。

$$\delta = (2/\mu\sigma\omega)^{1/2} \qquad \cdots\cdots (1)$$

μ は透磁率、σ は導電率、ω は電磁波の角周波数を表している。

表4-2 PANI の(a)電解重合 (as−grown) 膜と(b)化学重合 (as−synthesis) 粉末の室温での導電率σ、線幅ΔH、スピン密度D

サンプル	σ (S/cm)	ΔH(Gauss)	D(spins/g)
(a)	10.0	0.8701	6.769×10^{19}
(b)	2.0	0.6079	5.739×10^{18}

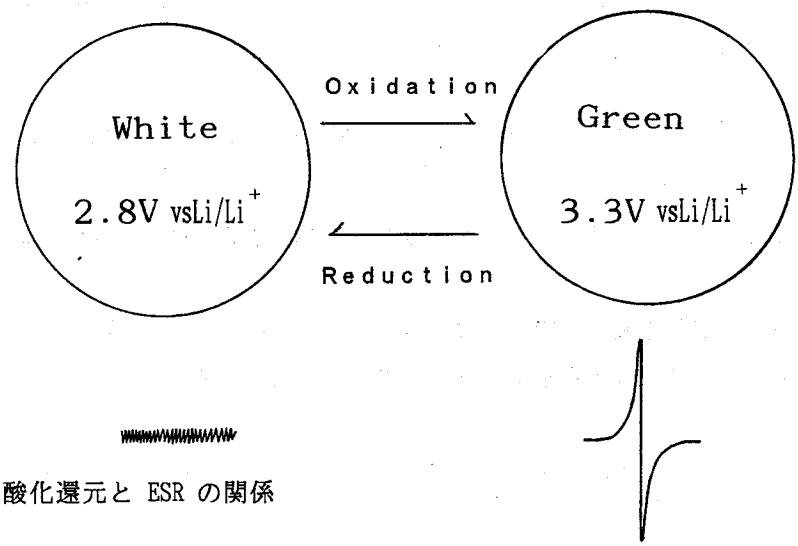


図4-11 PANI の酸化還元と ESR の関係

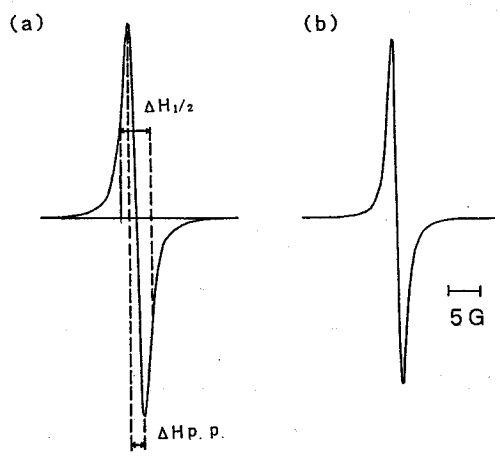


図4-12 PANIの ESR 信号

(a)電解重合 PANI (as-grown 膜) の ESR 信号、(b)化学重合 PANI (as-synthesis) の ESR 信号

ポリアニリンの導電率は 1～10 S/cm、分子量は第 2 章の GPC の結果から数千から数万程度であるから、マイクロ波の X バンドに対する表皮厚さは数十 μm 程度と求められる。従って、表皮厚さはポリアニリン鎖の長さに比べて 10 から 100 倍程度であるため、ESR で観測される信号には鎖間電導による影響なども含まれることになる。

図4-13 は図4-12 で示された ESR の温度依存性である。低温での ESR 信号の強度は増加する傾向にあるが、化学重合と電解重合では常温付近の線幅の温度依存性が大きく異なる。このことは分子構造による違いではなく、高次構造の違いによると考えられる。

ポーラロンに起因する不対電子はキュリースピンと見なすことができ、これによる磁化率 χ^{Curie} は (2) 式のキュリー (Curie) 則に従うはずである。

$$\chi^{Curie}(T) = C/T = N_C \cdot \mu_B^2 / k_B \cdot T \quad \cdots\cdots (2)$$

T は絶対温度、C はキュリー定数、μ_B はボーア磁子、k_B はボルツマン定数、N_C はキュリースピン数を表している。

高濃度にドープした導電性高分子では金属状態のパウリ (Pauli) 常磁性による寄与も考えられている。パウリ常磁性の寄与による磁化率は (3) 式によって表される。

$$\chi^{Pauli} = \mu_B^2 \cdot N(E_F) \quad \cdots\cdots (3)$$

$N(E_F)$ はフェルミ準位の状態密度である。従って全体の帯磁率は両者の和、即ち (4) 式によって表される。スピン密度の温度依存性からキュリースピンとパウリスピンのそれぞれの寄与を見積もることができる。

$$\chi^{total}(T) = \chi^{Curie}(T) + \chi^{Pauli} \quad \cdots\cdots (4)$$

図4-14 は 3.15 V、3.50 V でドーピングを行った電解重合ポリアニリン膜の ESR から求められたスピン密度の温度依存性である。スピン密度はいずれも負の温度依存性を示しキュリースピンの寄与が大きいことを示している。このドーピングレベルではパウリ常磁性による寄与はほとんどないと考えられる。従ってポリアニリンで観測されるスピンは有機ラジカル的な性質を示すと考えられる。

表4-3 は (a) ポリオルトアニシジン、(b) ポリ-2,5-ジメトキシアニリンの ESR 測定から求められたスピン密度、線幅である。両者とも電子供与性基を導入したもので主鎖上の電子密度はポリアニリンに比べて高いことが予想される。特に (b) では主鎖の電子密度の局在は大きいと考えられる。(b) の線幅はポリアニリンに比べかなり広く観測された。このような置換基を持ったポリアニリン誘導

体では電子スピンとポリマー構造との相互作用が強く、ポーラロンの移動、バイポーラロンの生成にとっては不利であることが予想される。

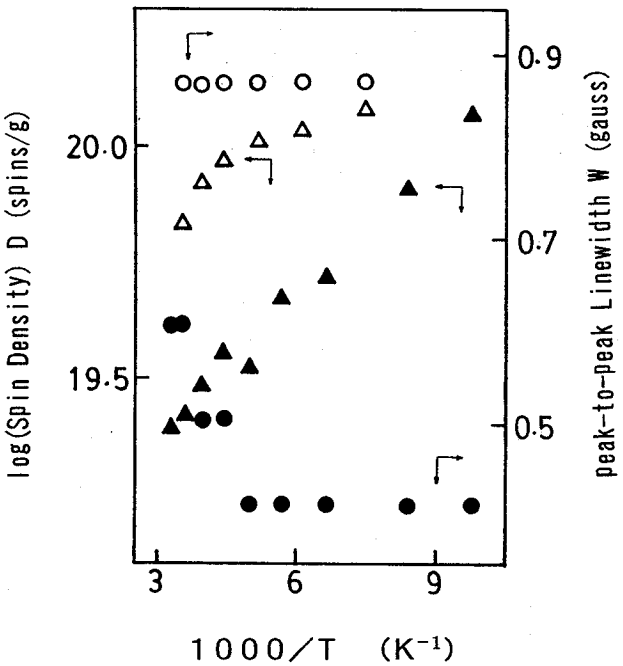


図4-13 ESR の温度依存性

(a)電解重合 PANI の as-grown 膜

○ △

(b)化学重合 PANI の as-synthesis

● ▲

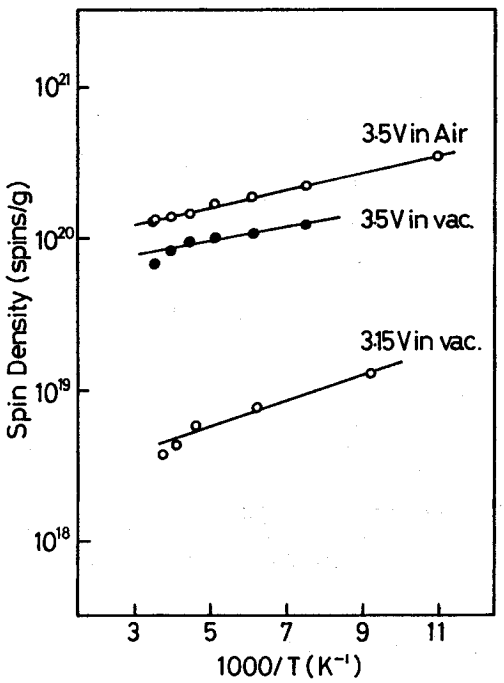


図4-14 電解重合 PANI のスピン密度の温度依存性

表4-3 ポリアニリン誘導体(a)ポリオルトアニシジン、(b)ポリ1,2-ジメトキシアニリンの室温における線幅ΔH、スピン速度D

サンプル	ΔH(Gauss)	D(spins/g)
(a)	1.32	1.41×10^{19}
(b)	10.94	1.61×10^{18}

4．4．4　非水電解液中でのドーピングに伴う ESR の変化

図4-15(a) は BF_4^- アニオンの電気化学ドーピングに伴う ESR 信号の変化である。また、図4-15(b) はドーピングに伴うスピン密度、線幅、g 値の変化である。第2章の図3-6 (b) で示した A～F の電位領域に対比させて ESR 信号の変化を追うと次の様である。ポリアニリンの ESR 信号の形は 3.05 V のドーピング電位で線幅 0.4～0.8 ガウスのローレンツ型を示している。ドーピングが進みサイクリック

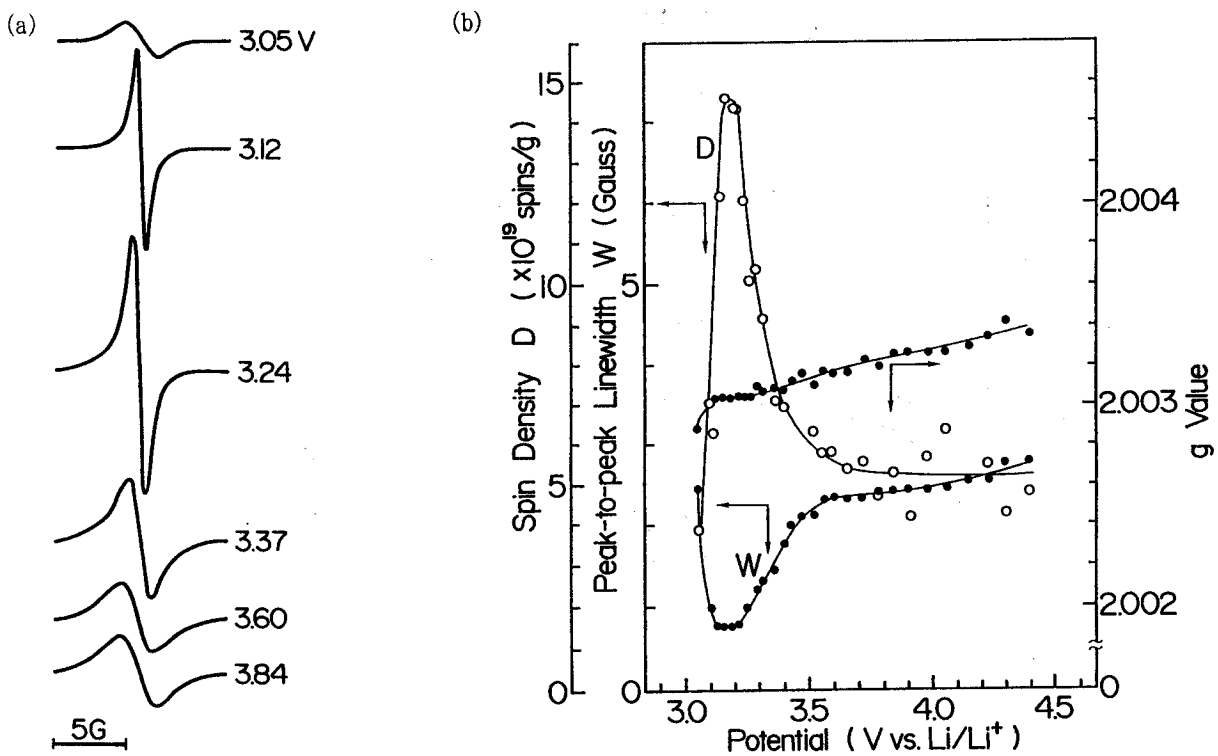


図4-15 $LiBF_4$ を支持電解質とする非水電解液中でのドーピングに伴う (a) ESR 及び (b) スピン密度 D、線幅 W、g 値の変化（電解液：3 モル $LiBF_4$/PC-DME (7:3) ）

ボルタモグラムの B 領域では、スピン密度は 3.2 V で最大値となり、線幅はモーショナルナロウイングにより 3.2 V で最小となる。C 領域ではスピンは急激に減少し、線幅は増加する。この間 g 値は 2.003 の一定値をとる。さらに D 領域のドーピング電位では、線幅、スピン密度とも一定値に近づくが、これに代わって g 値の増加が見られる。この ESR 信号の変化は第 3 章のドーピングによるスペクトル変化から明らかにされたポーラロンの生成及び前節で明らかにされたドーピングに伴う導電率の変化に対応してることがわかる。これらの対応から ESR で観測されているスピンがポリアニリンにおけるポーラロンそのものであることは明らかである。従って、線幅はポーラロンの動き易さを、g 値はポリアニリンの分子鎖内におけるポーラロンスピンの状態を表していると考えられる。ESR により観測されるポーラロンと導電率の関係は次のように考えることができる。

A、B のドーピング電位ではスピンの増加と共に線幅が狭くなる。このことから、低濃度のドーピングでは、ポーラロンの数と伝搬のし易さがポリアニリンの導電率を決定していると考えられる。C、D 領域のドーピング電位では、バイポーラロンが形成され、この領域でポリアニリンの導電率は最大値をとる。 E、F 領域の電位では、スピン密度、線幅とも大きな変化はないが、g 値は増加し導電率は低下する。 g 値の増加は高濃度のドーピングでポーラロンスピンが次第に窒素の束縛を受けるために起ったと考えられる。ここでポーラロン、バイポーラロンがどのように伝搬するのかという問題が残る。ポーラロンは線幅から判断する限り、かなりの速さで移動していると推察できる。ドーピングが進むとポーラロンから更に一個の電子が奪われる或いはポーラロン同士の反応によって生成したバイポーラロンの濃度が高くなり導電率は上昇するが、線幅から見る限りバイポーラロンの動き易さそのものはポーラロンより少し低い可能性がある。バイポーラロンの濃度が極めて高くなると、さらに動き易さが制限され導電率は再び低下するものと考えられる。しかし、ひとつのポーラロン、バイポーラロンが分子鎖の端から端まで伝搬することはできないから、キャリヤの電導には、ポーラロン、バイポーラロンの鎖の渡り、ポーラロン同士バイポーラロン同士或いはバイポーラロンとポーラロン間の反応、反撥等が、伝幡のし易さに影響を与えるものと考えられる。

図4-16(a) は、ドーピング電位に対する ESR 信号を示したものである。また、図4-16(b) は AsF_6^- をドーパントとした非水電解液系でのドーピングに伴う ESR の変化を測定した時のスピン密度、線幅、g 値である。ESR は BF_4^- のドーピングの場合と同様、ローレンツ型を示している。AsF_6^- では BF_4^- に比べ、ドーピング初期から線幅が狭い。しかし、ドーピング電位に対する線幅とスピン密度の変化は BF_4^- のドーピングで見られたような顕著な変化を示さない。

磁化 M と静磁場 H との間には (5) 式のブロッホ (Bloch) 方程式が成立する。

$$\frac{dM}{dT} = \gamma\ (H \times M) - R \qquad \cdots\cdots (5)$$

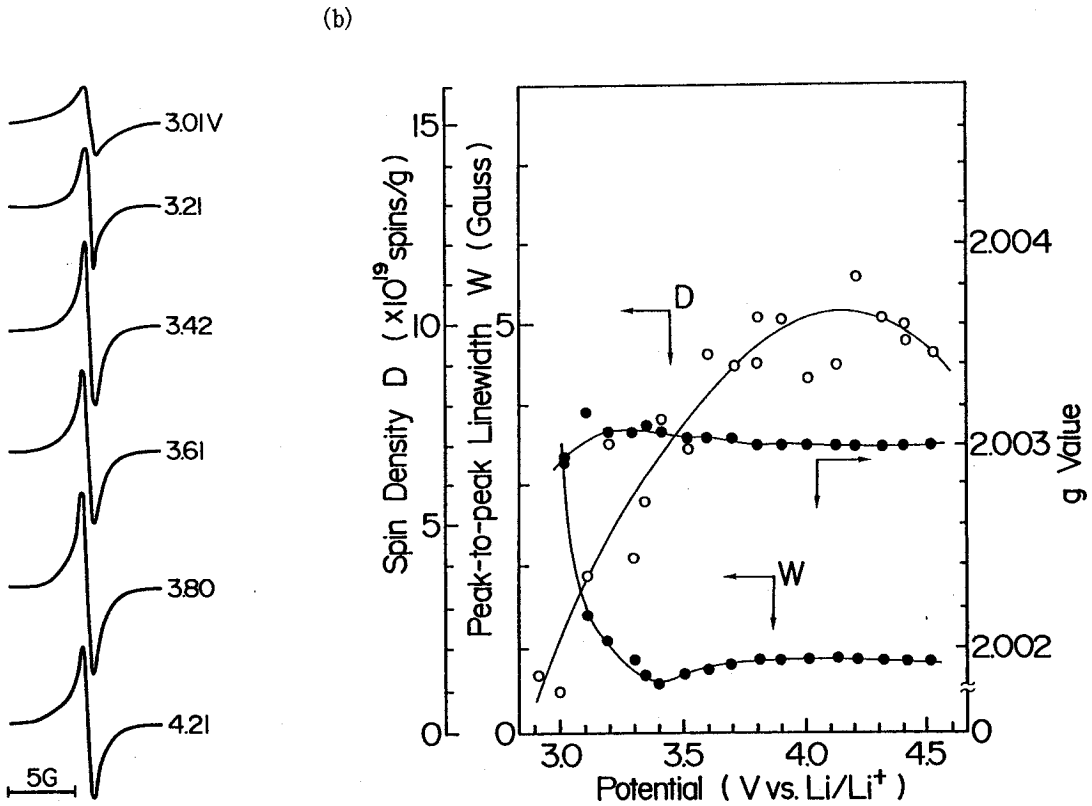


図4-16 $LiAsF_6$ を支持電解質とする非水電解液中でのドーピングに伴う (a) ESR 及び (b) スピン密度 D、線幅 W、g 値の変化（電解液：3 モル $LiAsF_6$/PC-DME (7:3)）

R は緩和の項で (6) によって表される。

$$R = \left(\frac{M_x}{T_2}, \frac{M_y}{T_2}, \frac{M_z - M_0}{T_1} \right) \quad \cdots\cdots (6)$$

また、T_1 はスピン－格子緩和時間、T_2 はスピン－スピン緩和時間、γ は $g\mu_B/(h/2\pi)$ で表される磁気角運動量比である。これらの関係から、ESR の線幅は飽和因子 s（$=\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$）が 1 より十分に小さいという条件下では (7) 式によって表される。

$$\Delta H_{1/2} = 2/\gamma T_2 \quad \cdots\cdots (7)$$

AsF_6^- と BF_4^- では線幅が大きく異なるからドーパント種によってスピン－スピン緩和時間が変化したことになる。この場合 (8) 式から T_1 は T_2 の変化に伴って変化する。

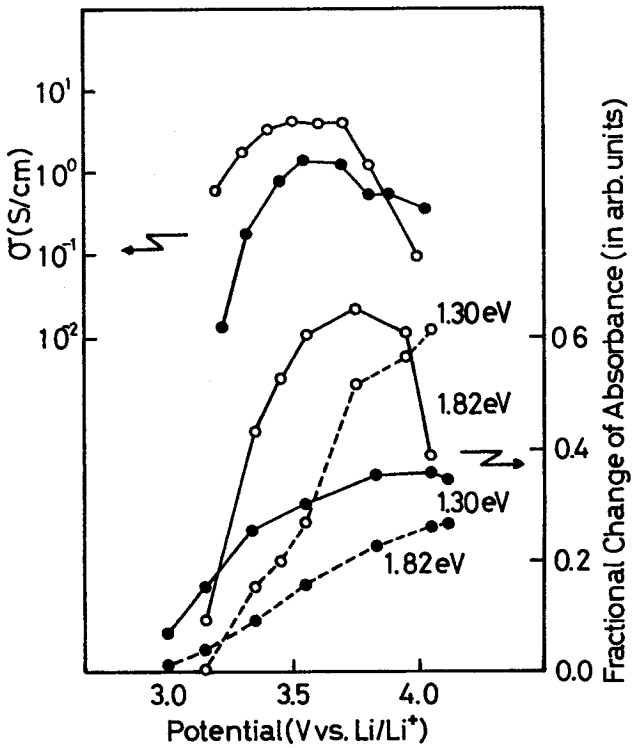


図4-17 ドーピングに伴う導電率の変化とポーラロン(1.82 eV)、バイポーラロン(1.30 eV)に対応したスペクトルの変化

$$T_1 = 1/\gamma^2 H_1^2 T_2 \quad \cdots\cdots (8)$$

BF_4^- では高いドーピング電位で線幅が広くなると共に、導電率の低下を伴ったスペクトル変化が引き起こされたが、AsF_6^- では高濃度のドーピングを行っても線幅、g 値共あまり大きな変化は見られず、またスペクトル変化もより高い電位まで現われない。これらの結果からもドーパント種によってスピンの緩和時間が大きく変化していることが示唆される。

導電率は 1.0～1.3 eV の吸収スペクトルの変化に対応して変化する。その様子を図4-17 に示した。即ちドーピングに従って低エネルギー側の吸収が増大すると導電率も増大し、吸収が最大になると導電率も最大になる。そしてさらに高い電位では吸収は減少し導電率は低下する。BF_4^- のドーピングにおいて 3.85 V の電位以上でバイポーラロンに起因した吸収スペクトルの減少が見られるのに対して AsF_6^- では 4.05 V の電位まで低エネルギー側の吸収の減少は見られない。このことは導電率の電位依存性ともよく一致する。非水電解液中で ESR スペクトル測定から線幅、g 値とも高い電位まで安定であり高い電位でのドーピング状態でも g 値は 2.0030 と自由電子のそれに近い。このことから AsF_6^- がポリアニリンの安定なドーパントであることは明らかである。AsF_6^- を対イオ

ンとしたポーラロンは安定性が高く動き易く、バイポーラロンへの転移は BF_4^- に比べ起こりにくいと考えられる。

4．4．5　ESR 信号への酸素の影響

ESR の実験過程で新しい事実が見出された。ポリアニリンで見られる ESR 信号の線幅、スピン密度が酸素及び水分に敏感に反応するという現象である。図4-18 のスキームを追って説明する。(a) は真空中に置かれたポリアニリンの ESR 信号である。真空を破り ESR 管内に外気が導入されると、その場観測では ESR 信号は一瞬消失したかのように見える。しかしサンプルを放置しておくと数分のうちに信号強度は徐々に回復してゆく。この現象を解析するため乾燥空気、酸素、水分を個別に ESR 管内に導入し信号の変化を観察した。表4-4 に示したように、酸素暴露により消滅したかのように見えた信号は、線幅が 22.5 ガウスに広がったために観測されたものであることが見いださ

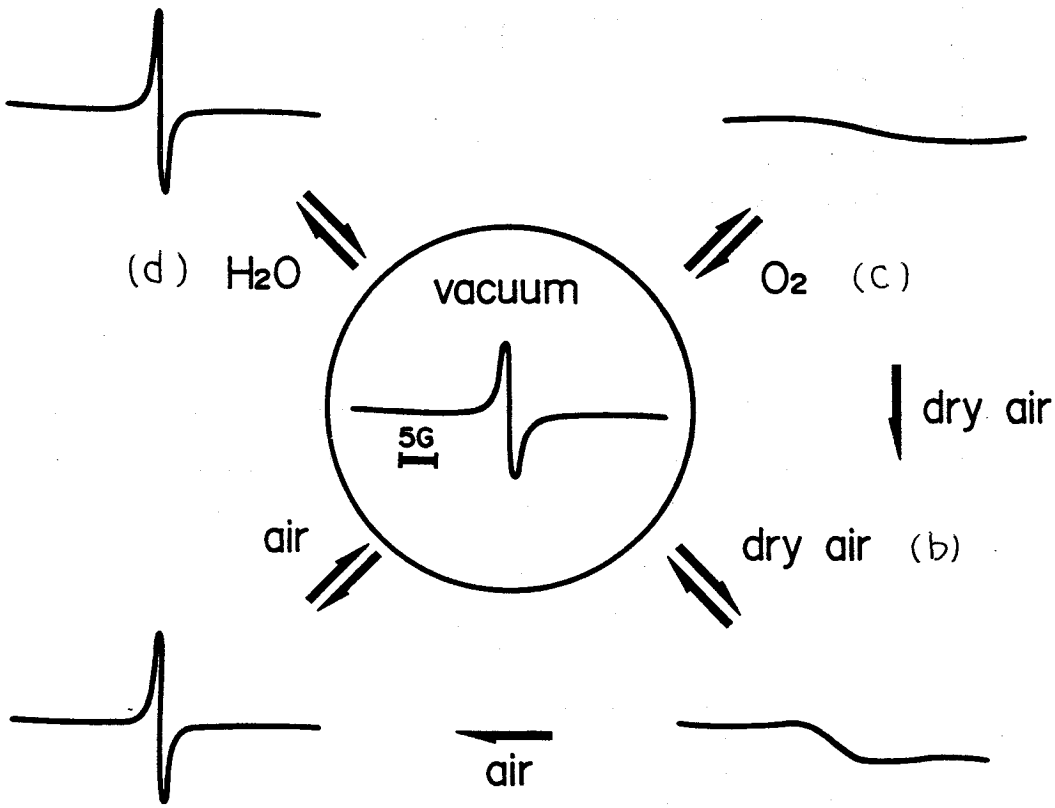


図4-18 酸素、水、空気の影響による PANI (酸化体)の ESR 信号の変化

表4-4 酸素、水、空気の影響によるスピン密度、線幅の変化
線幅ΔH，半値幅線幅比$\Delta H_{\frac{1}{2}}/\Delta H_{P-P}$，スピン速度D

サンプル	ΔH_{P-P}(Gauss)	$\Delta H_{\frac{1}{2}}/\Delta H_{P-P}$	D(spins/g)
(b)	11.955	1.410	4.383×10^{19}
(c)	21.681	2.390	3.411×10^{19}
(d)	0.8105	2.237	9.676×10^{18}

れた。線幅は酸素分圧によって変化した。これによりスピン密度は増加傾向にあるがほとんど変化していない。また一方で、水は酸素による影響を打ち消す役目がある。スピンは水分の影響で徐々に回復する。また水分の存在下で酸素に暴露されても信号の変化は見られない。酸素により ESR 信号は変化したが、導電率にはほとんど変化は見られなかった。このことから酸素存在下での線幅の変化は、酸素の常磁性スピンとポーラロンスピンとの間のスピン－スピン相互作用の変化によるものと考えた。第２章で酸素はポリアニリンに対するアクセプターであることを議論した。そして酸素は他のドーパントとは異なるサイトにドーピングされることが示唆されたが、酸素は、π 電子の非局在化を妨げるものではない。酸素の線幅への影響については酸素の常磁性スピンとポーラロンスピンのスピン－スピン相互作用により緩和時間が変化したものと考えられるが、詳細は不明である。しかし、直感的には導電率が変化しなくてもポーラロンスピンが酸素によってピン止めされたと考えることもできる。

４．４．６　ポリアニリンにおけるポーラロンモデル

ポリアニリンの電気的、磁気的性質からポリアニリンにおけるポーラロンと導電性の関係がかなりのところまで明かになった。ポーラロンの性質についてまとめると、

（１）ポーラロンは基本的には窒素の酸化によって生ずるラジカルと考えられ（図4-19 (b))、窒素原子上をホッピングによって移動すると考えられる。

（２）ポーラロンはドーピングと共に増加し、ポリアニリンの導電率もこれに対応して増加する。

（３）バイポーラロンはポーラロンの反応によって生成すると考えられ、図4-19 (c)の構造と推定される。

（４）導電率は、ポーラロン、バイポーラロンの分子鎖内における伝幡及び分子鎖の移動によって決まり、これらの推移において相互の衝突、ホッピング等が重要な寄与をすると考えられる。

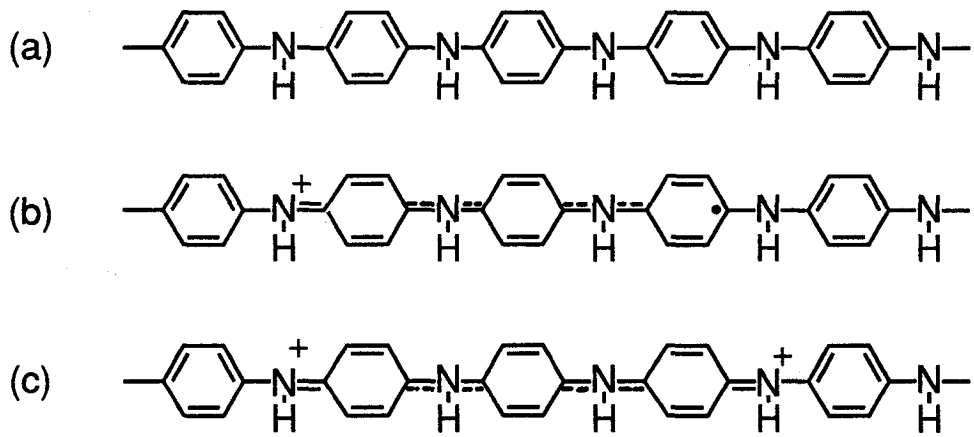


図4-19 PANI のポーラロンモデル及び電導モデル

（a）中性状態　（b）ポーラロン　（c）バイポーラロン

4．5 結 言

（1）ポリアニリンの導電率の温度依存性はドーピング量、ドーパントの種類によらず $T^{-1/3}$～$T^{-1/4}$ に比例し、擬一次元的電導モデルに帰属できた。

（2）溶液中での新しい導電率測定法を確立し、導電率のドーピング電位依存性が明らかになった。またポーラロンの生成と共に導電率は最大値をとることが明らかになった。

（3）電解液中での導電率測定において、電位走査に対する導電率の変化は、非水電解液中では可逆であることが明らかになった。

（4）ポリアニリンの還元体では ESR が観測されなかったが、ドープしたものではローレンツ型の強い ESR が観測された。ESR の温度依存性から観測されたスピンはキュリースピンによる寄与が大きいことが明らかになった。またポリアニリンの還元体は空気中に保存しているだけでもスピンが発生し、これは酸素との錯形成によるものと考えられた。

（5）ポリアニリン誘導体の ESR 信号の線幅はポリアニリンに比較して広く、酸素などの影響は受けにくい。

（6）ポリアニリンの BF_4^- のドーピングによる ESR の変化を、その場測定した。その結果スピン密度はドーピングの進行と共に増加し 3.2 V で最大値をとり、それ以上では減少した。これに対して線幅はドーピングと共に狭くなり、3.2 V を境に増加した。この 3.2 V における変化はポーラロンからバイポーラロンへの転移に対応していることが明らかになった。

（7）AsF_6^- のドーピングでは、ポーラロンからバイポーラロンへの転移に対応した ESR 変化は明確には認められない。また AsF_6^- のドーピングでは BF_4^- のドーピングに比べより高い電位まで導電率の低下はなかった。このことから、ポーラロン、バイポーラロンの安定性はドーパント種によって大きく影響を受けることが明らかになった。

（8）ドーパント種によってスピンの緩和時間が大きく変化することがわかった。

（9）ドーピングにより観測される ESR は酸素の導入により大きく変化した。酸素の影響により ESR 線幅は数ガウスから数十ガウスに変化したが、これによって導電率の変化はほとんど見られない。

（10）ポーラロン、バイポーラロンによる伝幡モデルによりポリアニリンの導電機構を提案した。

第４章参考文献

1) J. C. W. Chien and M. A. Schen : Macromol. 19(1986)1024

2) W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger : Phys. Rev. Lett., 42(1979)1698

3) J. C. Scott, P. Pflunger, M. Krounbi and G. B. Street : Phys. Rev., B28(1983) 2140

4) H. S. Nalwa : Phys. Rev. B, 39(1989)5964

5) P. M. McManus, R. J. Cushman and S. C. Yang : J. Phys. Chem. 91(1987)744

6) I. B. Goldberg, H. R. Crowe, R. R. Newman, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid : J. Chem. Phys., 70(1979)1132

7) T. Ohsawa, T. Kabata, O. Kimura, M. Onoda and K. Yoshino : Jpn. J. Appl. Phys., 28(1989)996

8) 大矢博昭、山内淳　著："電子スピン共鳴"，（講談社サイエンティフィク，1989）

第５章　ポリアニリンの電池特性及び固体二次電池への応用

5．1　緒　言

電子機器の小型軽量化、コードレス化に対応して、その電源である二次電池にも高エネルギー、高出力、高電圧等の高性能化が求めらている。それに加えて自在な電池形状、地球環境に対する安全性が電池開発に強く望まれるようになった。

リチウムを活物質とする薄型二次電池は機器の省スペース化に対応した新しい電池として期待できるが、薄型二次電池の実用化のためには高強度で可撓性のある電極の開発、高イオン伝導性個体電解質の開発など電池要素の高機能化が強く望まれている。

ポリアセチレン二次電池が発表されて以来[1]、それに刺激を受けて多くの導電性高分子に関する電池特性が報告されるようになった[2]。ポリアニリンはこれらの導電性高分子の中でも特に優れた電池材料であることが明らかになってきたが、ポリアニリンは電池材料としては 20 年以上も前に注目されていた[3]。最近、ポリアセン、ポリアニリンを用いたコイン型二次電池が実用化されたが、導電性高分子の高分子材料としての特徴を生かした電池開発には到っていない。

導電性高分子電極と高分子固体電解質を用いた固体二次電池[4~5]についても既に提案されている。高分子固体電解質も電気を通す高分子として注目され、溶液並みのイオン伝導度を目標に研究が進められている。高分子固体電解質の研究はポリエチレンオキシドのアルカリ金属塩複合体が高いイオン伝導性を示すことが発見され[6]、その後、電池応用に発展された[7]。しかし、高分子固体電解質の実用化のためにはさらに高いイオン伝導性、加工性、機械強度等の性能が要求されると共に、電極との界面における反応抵抗の低減などが大きな技術課題となっている。

本研究の過程で高性能電池用高分子固体電解質として、電解質塩、溶媒、ポリマーネットワークの三元系からなる非水電解液ゲルを開発し、さらに、本高分子固体電解質がポリアニリンとの複合に優れた適合性を示すことを見いだした。

本章ではポリアニリンの二次電池用電極としての性能、高分子個体電解質中での電気化学挙動を明らかにし、これらの結果を基に正極に高強度ポリアニリンシート、電解質に高イオン伝導性非水電解液ゲルを用いた固体ペーパー二次電池の実用化レベルでの設計、製作を行いその電池性能について検討した。

5．2　試　料

5．2．1　ポリアニリン電極の作製

ポリアニリン膜は作用極に SnO_2 ガラス又は SUS パンチングメタル、対極に SUS 板を用いて電解酸化重合により作製した。電解重合は 0.5 モルアニリン、5.5 規定テトラフルオロホウ酸よりなる重合液中、3 mA/cm^2 の定電流で実施した。得られたポリアニリン膜は充分に洗浄し乾燥した後、試験用サンプルとして用いた。

5．2．2　高分子固体電解質の調製

[無溶媒型高分子固体電解質]

40 g のメチルエチルケトンに反応触媒としてジブチルスズラウレート 0.012 g、エチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体（EO/PO 比; 9:1、OH 価; 21、分子量;約 8000）10 g、OH 基に対して NCO 基が当量となるように 4-メチル 1,3-フェニレンジイソシアネートを加えた。さらに電解質塩 0.2 モルを溶解してウレタン塗料とした。高分子固体電解質は本調整液を 80 ℃、20 分間硬化させることにより得られた。以上の操作はすべてアルゴン雰囲気下で行った。調製液はイソシアネート添加後、3 時間以内に使用した。作製スキームを図5-1 に示す。

[ゲル状高分子固体電解質]

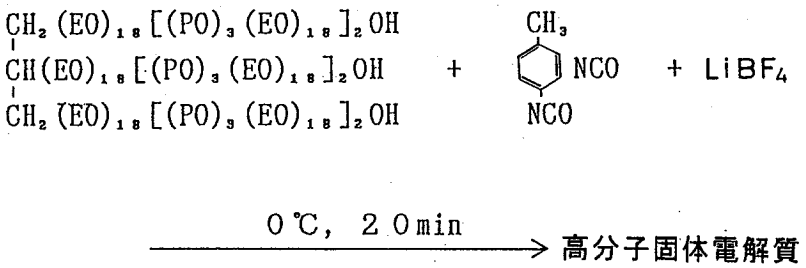
$LiBF_4$ 20 重量部、プロピレンカーボネート 51 重量部、1,2-ジメトキシエタン 16 重量部、ポリオキシエチレンアクリレート 12.8 重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート 0.2 重量部、メチルベンゾイルフォーメート 0.5 重量部よりなる光重合性溶液を高分子固体電解質調製液とした。本調製液を光硬化(超高圧水銀灯)することにより高イオン伝導性非水電解液ゲルが得られた。以上の操作は全てアルゴンガス雰囲気下の暗所で行なった。調製液は調製後、3 時間以内に使用した。作製スキームを図5-2 に示す。

5．3　実験方法

5．3．1　ポリアニリン電極及び高分子固体電解質の評価

ポリアニリンの電池特性は、正極にポリアニリン薄膜、負極にリチウム箔、電解液に$LiBF_4$/PC-DME を用いてビーカー型セルを構成し、北斗電工製充放電装置 HJ-201B、AH/WH 計 HF-208 により測定した。

ポリアニリン電極の SEM 観察、X 線回折測定及び引っ張り強度試験には、SUS 基板上に重合したポリアニリンフィルムを電極より剥離したものを用いた。引っ張り強度試験には、東洋測器製テンシロン UTM-3L を使用した。X 線回折測定にはマック・サイエンス社製 X 線回折装置 MXP18 を用い



EO : $\{CH_2CH_2O\}$

PO : $\{CH_2CHCH_3O\}$

図5-1 無溶媒型高分子固体電解質の作製スキーム

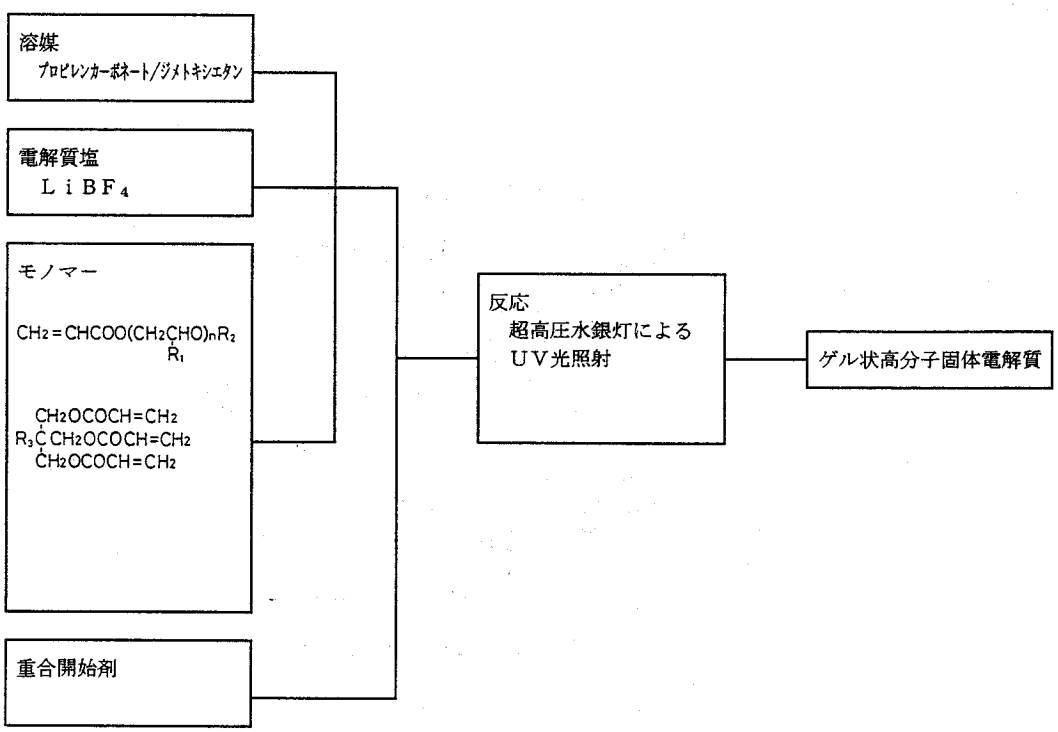


図5-2 ゲル状高分子固体電解質の作製スキーム

た。SEM 観察にはエリオニクス社製 EMM-3000 型走査型電子顕微鏡を使用した。

高分子固体電解質のイオン伝導度は、厚さ 1mm に調製された高分子フィルムを直径 1 cm のディスク状電極で挟持し、ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザ 4192A により交流法で測定した。また、高分子固体電解質中における電極反応測定は、対極及び参照極にリチウムを使用し、東方技研製分極装置 PS-02 により行った。

5．3．2　ペーパー二次電池の作製及び評価

ポリアニリンシート電極は厚さ 20 μm、孔径 0.8mmφ、開口率 23 % の SUS パンチングメタル上に直接アニリンを電解重合することにより作製した。重合電荷量は 13 C/cm² とした。また、セパレータには、厚さ 25 μm のポリプロピレン不織布を、負極には厚さ 80 μm のリチウムフォイルと 20 μm の SUS フォイルの張り合わせシートを用いた。ポリアニリンシート電極、セパレータ、リチウム負極の各電池要素に高分子固体電解質調製液を含浸あるいは塗布し、光照射を行い積層した。外装材には SUS フォイル及びアルミニウム／変性ポリプロピレンラミネートフィルムを用い、得られた約 300 μm 厚の電池要素を熱融着により真空封止した。図5-3 に電池構成図を示した。

ペーパー二次電池の電池充放電特性及びサイクル特性は北斗電工社製充放電装置 HJ-201B, AH/WH 計 HF-208 により測定した。

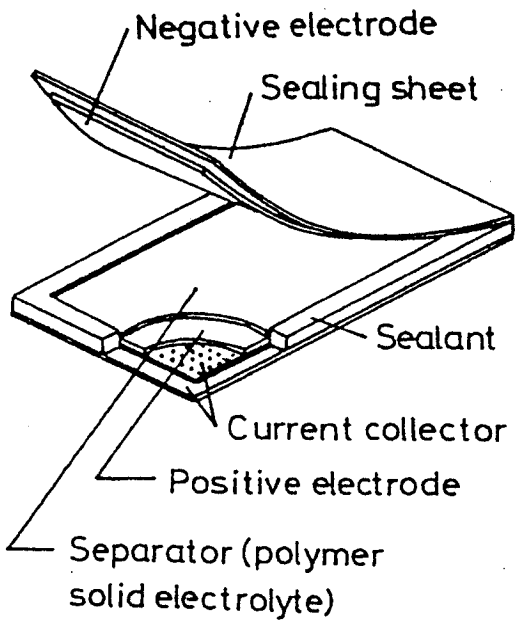


図5-3 ペーパー二次電池の構成図

5．4　実験結果及び考察

5．4．1　ポリアニリンの電池特性

ポリアニリンのエネルギー密度はアニリンユニットに対して一つのドーパントがドープされると仮定すると脱ドープポリアニリンに対して 295 mAh/g の放電容量が得られることになる。これはリチウムを対極にした電池系では、ほぼ 1 Wh/g のエネルギー密度を有することに相当する。図5-4 にポリアニリンの充放電曲線を示した。ポリアニリンのリチウムに対する電位は定電流で充電を行うとセル電圧 4.1 V までは次第に上昇して行くが、4.1 V の電圧に到達すると同時に 4.5 V の電圧にジャンプする。この電位はサイクリックボルタモグラムの第二酸化波を越えた値である。充電終止電圧をサイクリックボルタモグラムの E 領域のドーピング電位である 4.1 V とし、放電終止電圧を 2.5 V として 0.67 mA/cm² の電流密度で充放電させたときの 15 サイクル目のエネルギー密度と硫酸中での電解重合電位の関係を図5-5 に示した。 0.8 V 以下の低い電位で重合したポリアニリンでは 158 mAh/g のエネルギー密度を有し、54 % のドープ量に相当する高い放電容量を示した。

図5-6 は充電終止電圧を変化させた場合の放電容量とクーロン効率である。充電終止電圧を 3.9 V 以上に上げると放電容量は増加するが、クーロン効率は低下する傾向にある。これらの結果から、

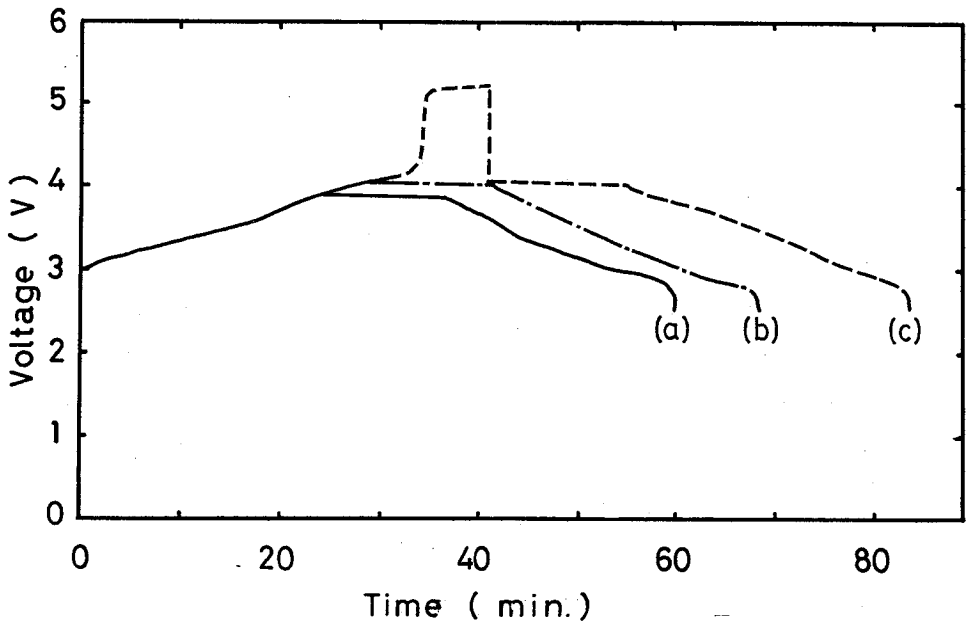


図5-4 PANI/ﾘﾁｳﾑ二次電池の充放電曲線

充電終止電圧：(a)3.9V　(b)4.0V　(c)free

充放電電流：0.67mA/cm²

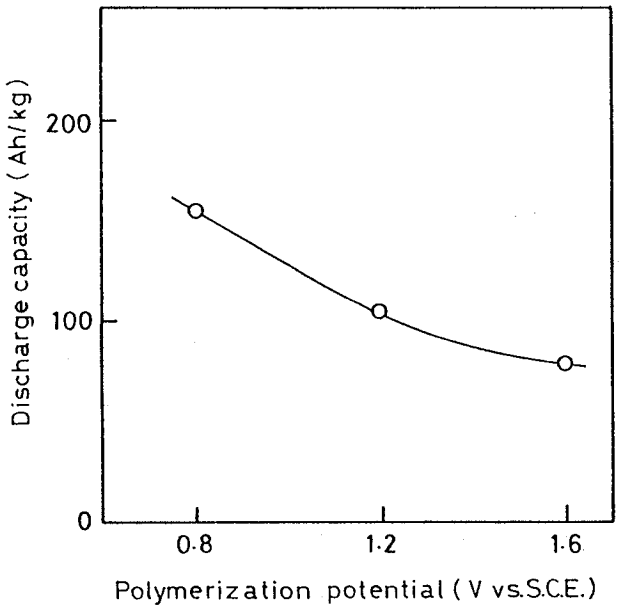


図5-5 電解重合電位と 15 サイクル目のエネルギー密度の関係

充放電電圧範囲：2.5～4.1 V

充放電電流：0.67 mA/cm²

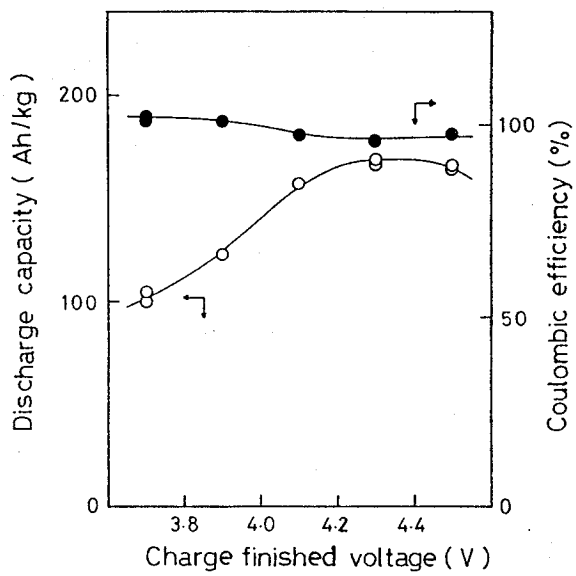


図5-6 充電終止電圧に対する PANI/Li二次電池の放電容量及びクーロン効率

充放電電流：0.67 mA/cm²

放電終止電圧：2.5 V

ポリアニリンは 3.9 V 以下の充電電圧では充放電サイクルに対して安定であると考えられる。図5-7 は、電解液として 7P3D の代わりにγ－ブチルラクトンとジメトキシエタンの 7 対 3 の混合溶液（7G3D）によるポリアニリンのサイクル特性を比較したものである。溶媒、電解質によりサイクル特性は影響されるが、ポリアニリンの重合方法との組み合せにおいてサイクル特性は大きく影響を受ける。

ポリアニリンと他の導電性高分子の電池特性を表5-1 に比較した[2]。ポリアニリンは高分子正極材料として現在のところ最も優れた電池材料であると考えられる。

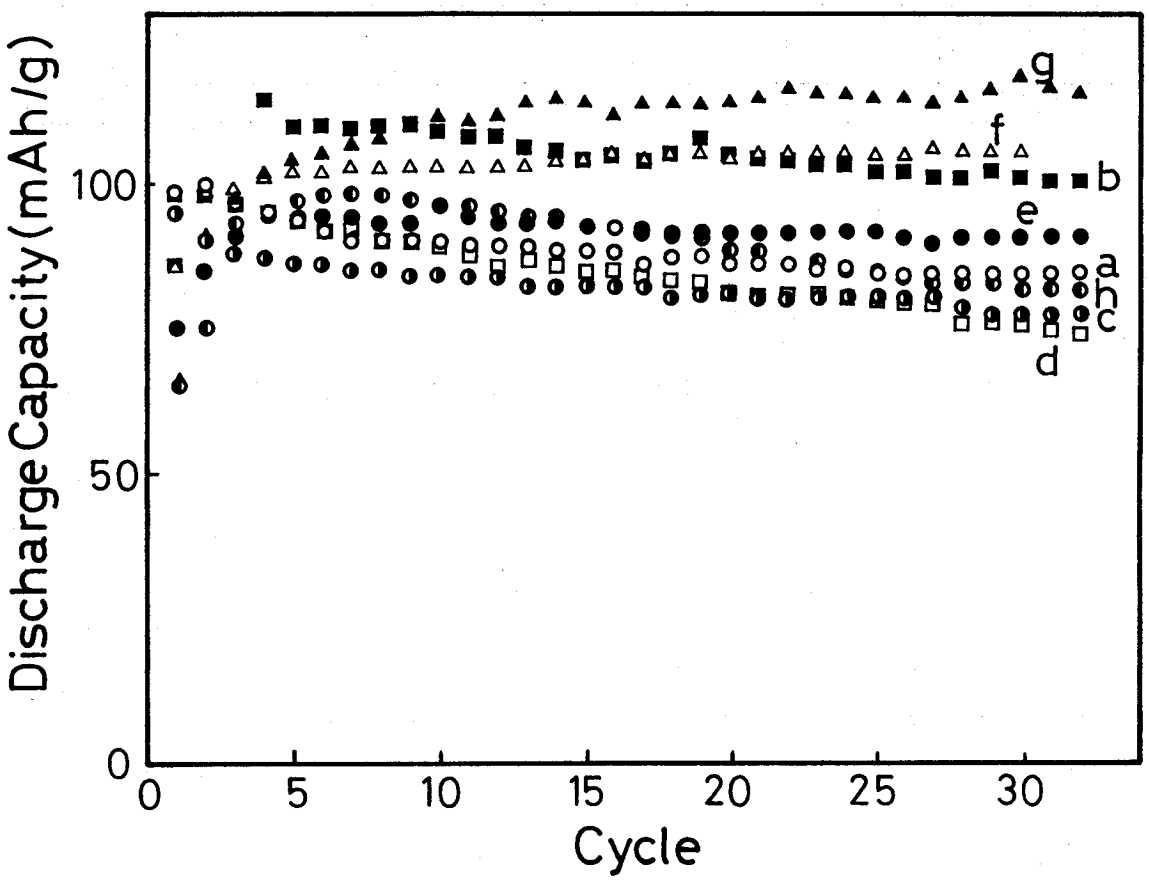


図5-7 PANI/リチウム二次電池のサイクル特性

テトラフルオロホウ酸中で重合した PANI

a)$LiBF_4$/7P3D, b)$LiClO_4$/7P3D, c)$LiBF_4$/7G3D, d)$LiClO_4$/7G3D

硫酸中で重合した PANI

e)$LiBF_4$/7P3D, f)$LiClO_4$/7P3D, g)$LiBF_4$/7G3D, h)$LiClO_4$/7G3D

充放電電流：0.67 mA/cm^2

表5-1 導電性高分子／リチウム二次電池の原理的エネルギー密度

電子伝導性高分子	ポリアセチレン (PA)	ポリパラフェニレン (PPP)	ポリアニリン (PAn)	ポリチオフェン (PT)	ポリピロール (PPy)	ジフェニルベンジジン重合体(PDPB)
合成法	チーグラー・ナッタ触媒	$AlCl_3$触媒	電解重合	電解重合	電解重合	電解重合
電池構成	t-PA/Li	PPP/Li	PAn/Li	PT/Li	PPy/Li	PDPN/Li
開放電圧(V)	3.7	4.4	3.7	4.2	3.3	3.8
放電容量 (Ah/kg)	80	-	120	-	90	105
エネルギー密度(Wh/kg)	255	320	400	140	297	360
自己放電	-	-	小	-	小	小

5．4．2　ポリアニリンシート電極

電解重合ポリアニリンはフィブリル状のモルフォロジーを有することが知られている。電解重合ポリアニリンフィルムの高強度化のためにはこのフィブリルの長繊維化が有効であると考えた。フィブリルの形態は、電解重合に使用するプロトン酸の種類によって大きく異なる。塩酸では太い短繊維状、トリフルオロメタンスルホン酸では細い短繊維状になるのに対して、テトラフルオロ硼酸、過塩素酸を用いた電解重合では長繊維状の形態が見られた。図5-8 はテトラフルオロホウ酸で重合したポリアニリンフィルムの SEM 写真である。フィブリルは数千 Å の太さで長く成長している様子が観察される。また図5-9 に還元体の X 線回折パターン（Cu-Kα）を示した。図の (a) の X 線回折パターンは電解重合ポリアニリンの as-grown フィルム、(b) のパターンは水中放置（シーズニング処理）後の高強度化ポリアニリンフィルムの X 線回折パターンである。(b) では、鎖間の規則性に起因した回折角約 19°での回折強度が増加し[8]、それより低角側の回折パターンは減少した。さらに脱ドーピングにより (c) のようなアモルファス状の単一の回折パターンを示すようになる。また (d) の状態のポリアニリンを非水電解液中でドーピングすると高角側に回折パターンが現われるが、低角度側の回折強度は変化しない。このことは、重合直後のポリアニリンと白色ポリアニリンを非水電解液中でドープすることにより得られたポリアニリンとでは構造が異なることを示している。このような X 線回折構造を有する高強度ポリアニリンフィルムは繊維状の高い比表面積のモルフォロジーを有する。(a)、(b)、(c)の X 線回折パターンに対応した自立性ポリアニリンフィルムの引っ張り強度は、それぞれ 1.5、3.0、5.0 kgf/cm^2 であった。

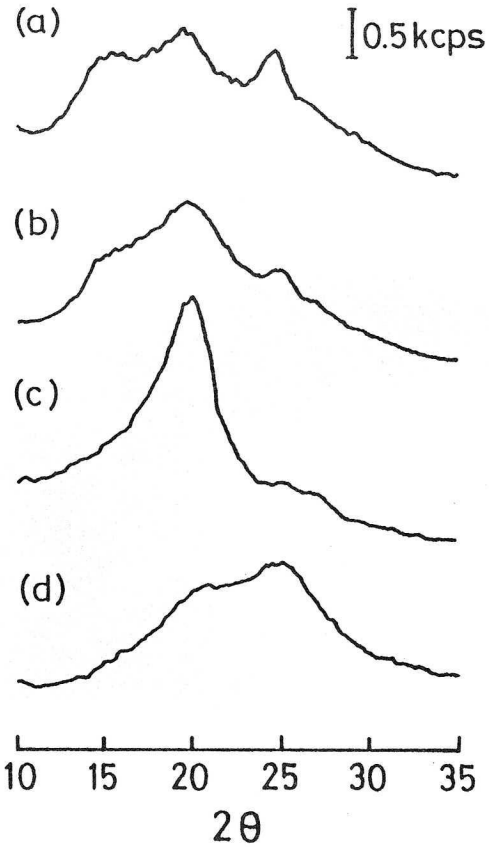


図5-8 PANI の Cu-Kα 線による X 線回折パターン

(a) as-grown 膜のパターン

(b) (a)の脱ドーピング後のパターン

(c) (b)の化学還元後のパターン

(d) (c)の非水電解液中でドーピング後のパターン

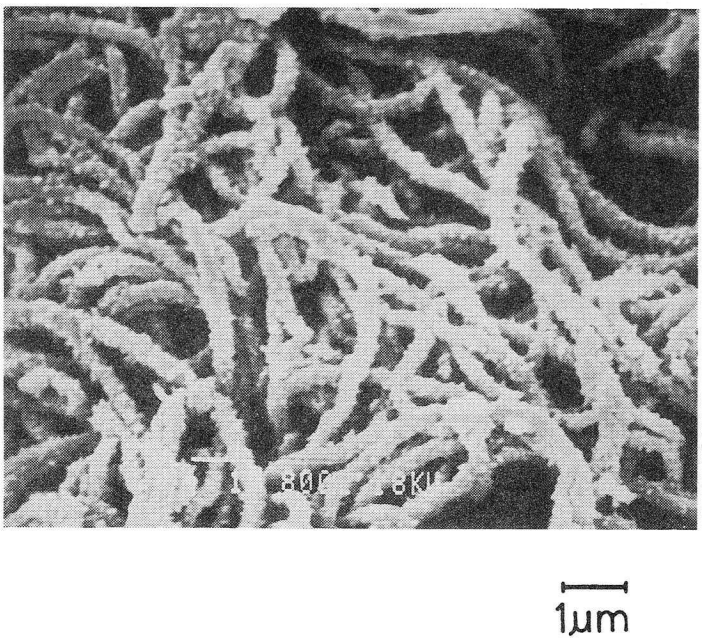
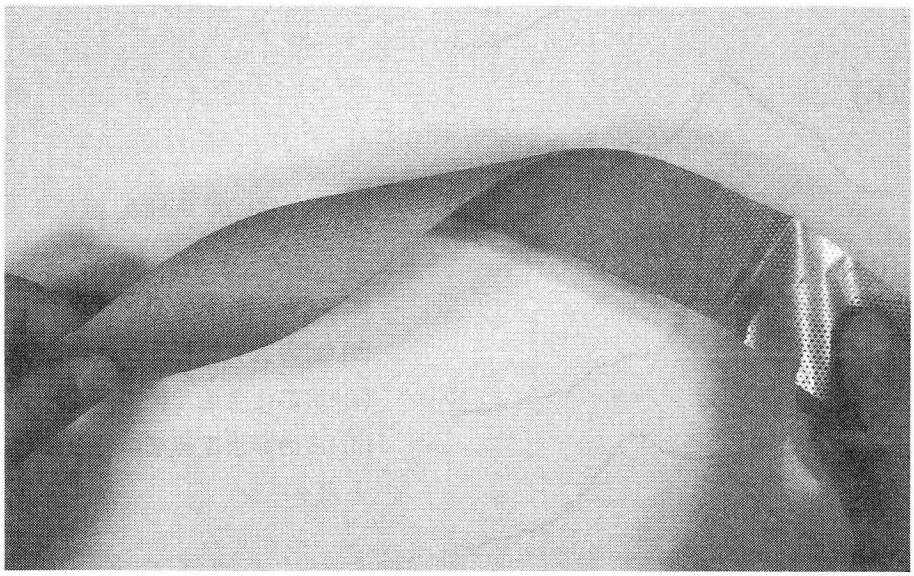


図5-9 HBF_4 で重合した PANI の SEM 像

（1）



（2）

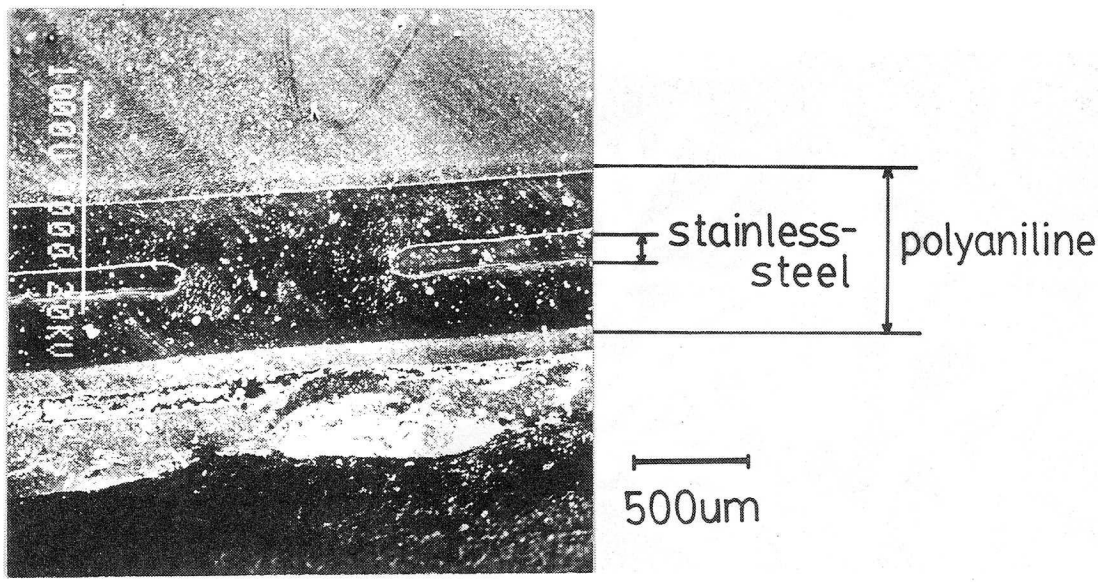


図5-10 PANI シート電極

（1）外観　（2）断面 SEM 像

ポリアニリンは、それ自体導電性を有しているものの放電時の抵抗は 10^3 Ω・cm と電解液とほぼ同程度の値となる。このため、面積の大きな電池用電極として用いる場合、集電効率の向上が不可欠である。そこで集電効率の向上を目的として、貫通孔を有する粗面化金属フォイルの片面に直接電解重合によりポリアニリン電極を作製した（図5-10)。ポリアニリンと集電体の密着性は粗面化、貫通孔のアンカー効果により飛躍的に向上した。密着性の度合いは金属フォイルの貫通孔の大きさ、開口率に大きく依存した。適切に選ばれた開口率、孔径に対する集電体への密着では 90 ° の屈曲試験に対してもポリアニリンの剥離、脱落は見られなかった。

図5-11 はポリアニリンの嵩密度とエネルギー密度の関係である。重合直後のポリアニリンの嵩密度は、0.16 g/cm³ であるが、高密度実装を行うため 0.4 g/cm³ 以上の密度に加圧成型した。しかし、充放電を繰り返したポリアニリンの密度は約 0.4 g/cm³ の値に収束する。これは、ポリアニリンのドーピングによる体積変化に一定の空間が必要であることを示している。この空間に保有される電解液中には約 0.19 g/cm³ の電解質塩が存在すると見積られる。この値はポリアニリンのドーピングに必要な電解質塩濃度 0.14 g/cm³ を充分に補うことができる。

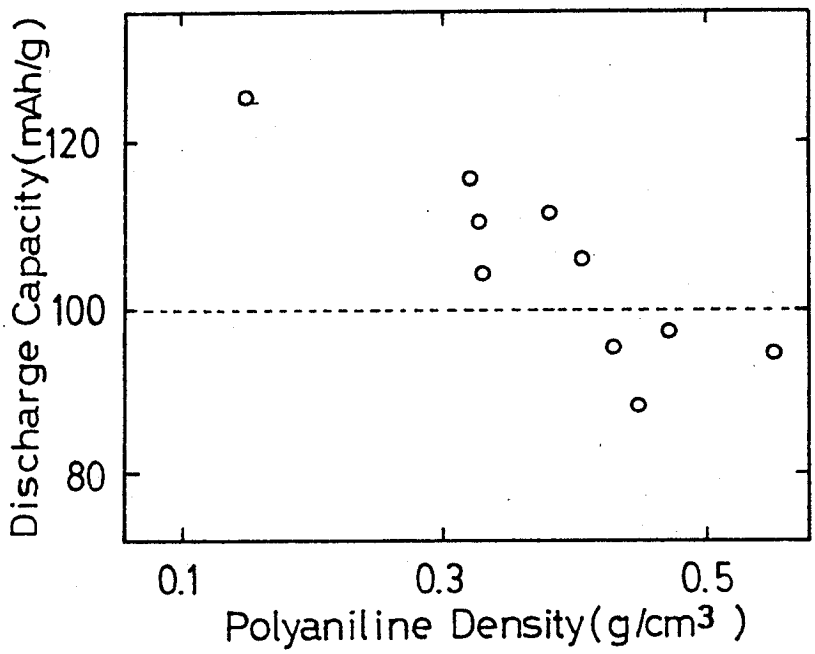


図5-11 PANI 密度とエネルギー密度の関係

5．4．3　高分子固体電解質中での電極反応

電解質溶液中におけるポリアニリンのドーピングでは溶媒和したイオンがドーピングすると考えられるが、高分子固体電解質においてはドーピングされるイオンは溶媒を伴わない。図5-12 に無溶媒型高分子電解質のイオン伝導度の温度依存性を示した。常温でのイオン伝導度は 1×10^{-5} S/cm である。高分子マトリクスにはエチレンオキシド鎖にプロピレンオキシド鎖を共重合した構造を用いているため、常温付近でも架橋型高分子固体電解質としては高いイオン伝導度を有している。図5-13 は無溶媒型高分子電解質とポリアニリンの積層体のサイクリックボルタモグラムである。電解質層は約 50μm である。サイクリックボルタモグラムの形状は溶液中におけるボルタモグラムに比べて大きく変化し、溶液中でのボルタモグラムのピークとの対応関係は不明である。これに対して、ゲル状固体電解質中でのポリアニリンは、電解液中とほぼ同様のドーピング挙動を示した。ポリアニリンはゲル状高分子固体電解質調製液中では電解液中と同様に膨潤し、光硬化することにより非水電解

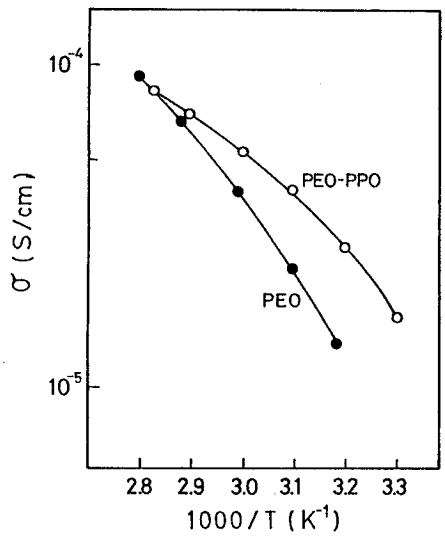


図5-12 無溶媒系高分子固体電解質のイオン伝導度の温度依存性

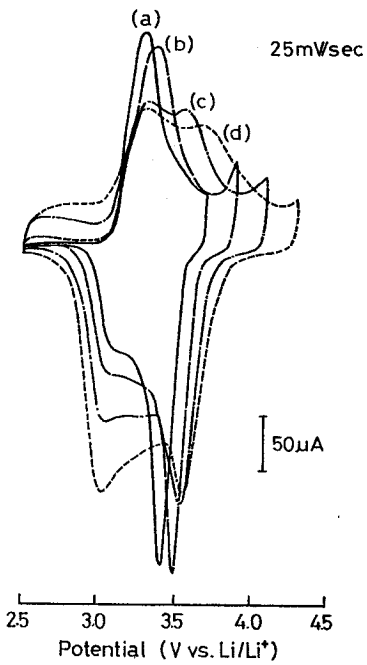


図5-13 無溶媒系高分子固体電解質中での PANI のサイクリックボルタモグラム電位掃引幅：(a) 2.5～3.7,　(b) 2.5～3.9　(c) 2.5～4.2,　(d) 2.5～4.4 V vs Li/Li^+　掃引速度：25 mV/sec

液ゲルと一体になって複合体を形成する。非水電解液ゲルは 10^{-3} S/cm 以上のイオン伝導度、10^{3} ～10^{4} dyne/cm^{2} の弾性率を有し、電解液成分を 80 % 以上含有するにもかかわらず高分子フィルムとして取扱うことができる。非水電解液ゲルは基本的には調製液中の電解質塩、溶媒、モノマーより構成される。この三つの要素からなる組成とそれに対応して得られる固体電解質のイオン伝導度の関係を図5-14 の三角図に示した。点線で囲まれた領域は均一な粘弾性体を形成し、電解質濃度が高い所ではより多くの溶媒を含有することが可能である。a～e は等イオン伝導度曲線を表しており、a、b、c、d、e はそれぞれ 10^{-3}、10^{-4}、10^{-5}、10^{-6} 及び、10^{-7} S/cm のイオン伝導度を表している。粘弾性の挙動はこれにほぼ対応して変化し、a では 6×10^{4}、b では 2×10^{5}、c では 4×10^{5} dyne/cm^{2} の弾性率を示した。このことから非水電解液ゲルのイオン伝導度は、ゲルが軟らかいほど高い値を示す傾向にあると言える。図5-15 にゲル状高分子固体電解質のイオン伝導度 (a) 及び電解液のイオン伝導度 (b) の温度依存性を示した。非水電解液ゲルフィルムの温度依存性は電解液とほぼ同じ挙動を示し、常温では 2.7×10^{-3} S/cm であった。またフィルムは 200 % 以上の伸びを示した。

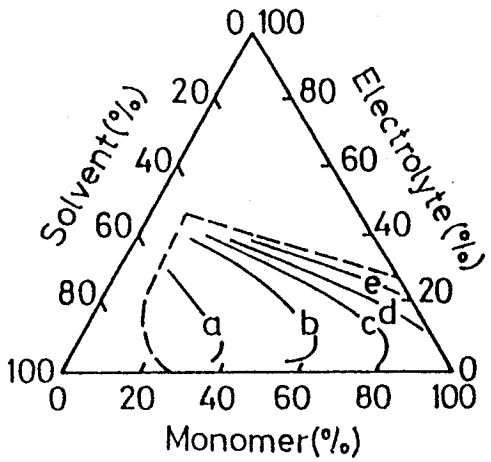


図5-14 電解質塩、溶媒、モノマー濃度とゲル状高分子固体電解質のイオン伝導度との関係

(a) 10^{-3} S/cm (b) 10^{-4} S/cm

(c) 10^{-5} S/cm (d) 10^{-6} S/cm

(e) 10^{-7} S/cm

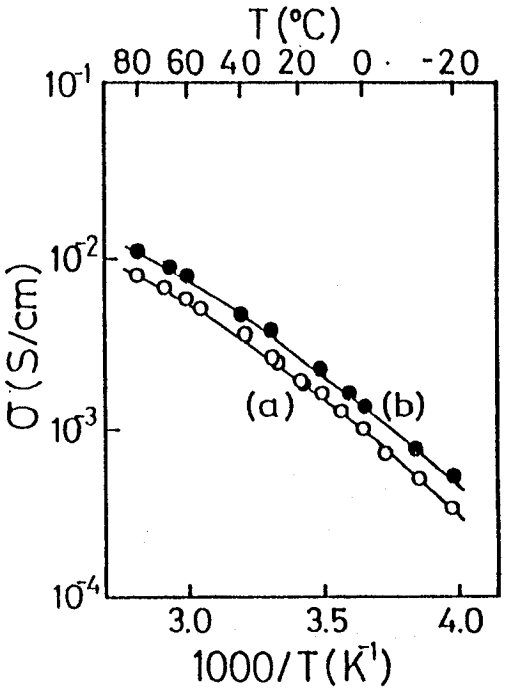


図5-15 イオン伝導度の温度依存性

(a) ゲル状高分子固体電解質

(溶媒 67 % 組成)

(b) 非水電解液

図5-16(a) はポリアニリン薄膜の溶媒 67 % を含有する固体電解質中でのサイクリックボルタモグラムである。非水電解液中と同様、本非水電解液ゲル中でも酸化波として 3.4 V 及び 4.0 V vs Li/Li^+ 付近に酸化波、3.2 V 及び 3.7 V vs Li/Li^+ 付近に還元波が現れ、二対の主たる酸化還元波が観測される。電流ピークのシフトは走査速度の変化に対して小さく、反応速度は充分に速いと考えられる。ポリアニリンの酸化還元挙動は溶媒の含有量によって大きく変化する。(b) は組成中の溶媒を 52 % とした時のポリアニリンの非水電解液ゲル中でのボルタモグラムである。ボルタモグラムの形状は無溶媒型高分子個体電解質中でのボルタモグラムに類似していることがわかる。このボルタモグラムの変化は高分子固体電解質中の溶媒がポリアニリンの酸化還元挙動に関与している可能性があることを示唆している。

図5-17 は、電解液及びそれをゲル化した非水電解液ゲル中でのリチウム極の分極曲線である。ゲル化によってリチウムの分極は、1 mA/cm^2 の電流では僅かに 20 mV 変化したにすぎない。非水電解液ゲルはフィルムとしての高弾性、高イオン伝導度、ポリアニリンとのドーピング適合性を有するばかりでなくリチウム二次電池の電解質として優れた性質を示すことが明らかとなった。3.5 V vs Li/Li^+ のドーピング電位でのインピーダンス測定から界面のドーピングによる反応抵抗は数 Ω 以下であった。

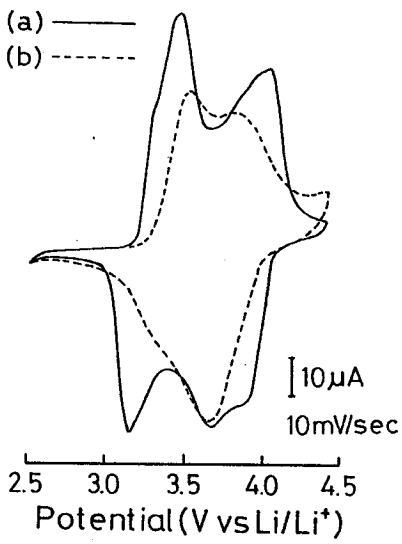


図5-16 ゲル状高分子固体電解質中での PANI のサイクリックボルタモグラム
(a) 溶媒 67 % 組成 (b) 溶媒 52 % 組成
電位掃引幅：2.5〜3.7 V vs Li/Li^+
掃引速度：10 mV/sec

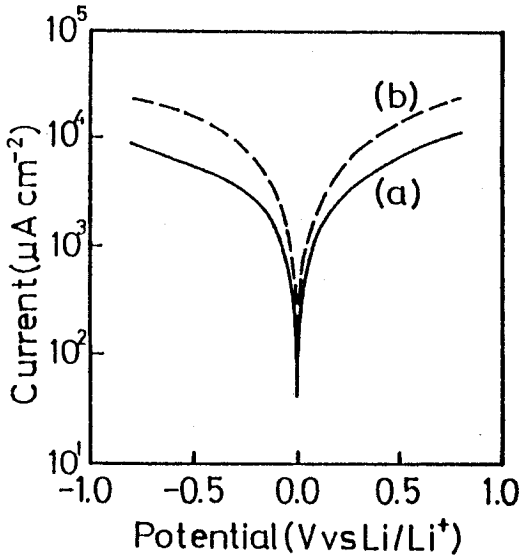


図5-17 ゲル状高分子固体電解質中での リチウムの分極特性
(a)ゲル状高分子固体電解質
(b)非水電解液

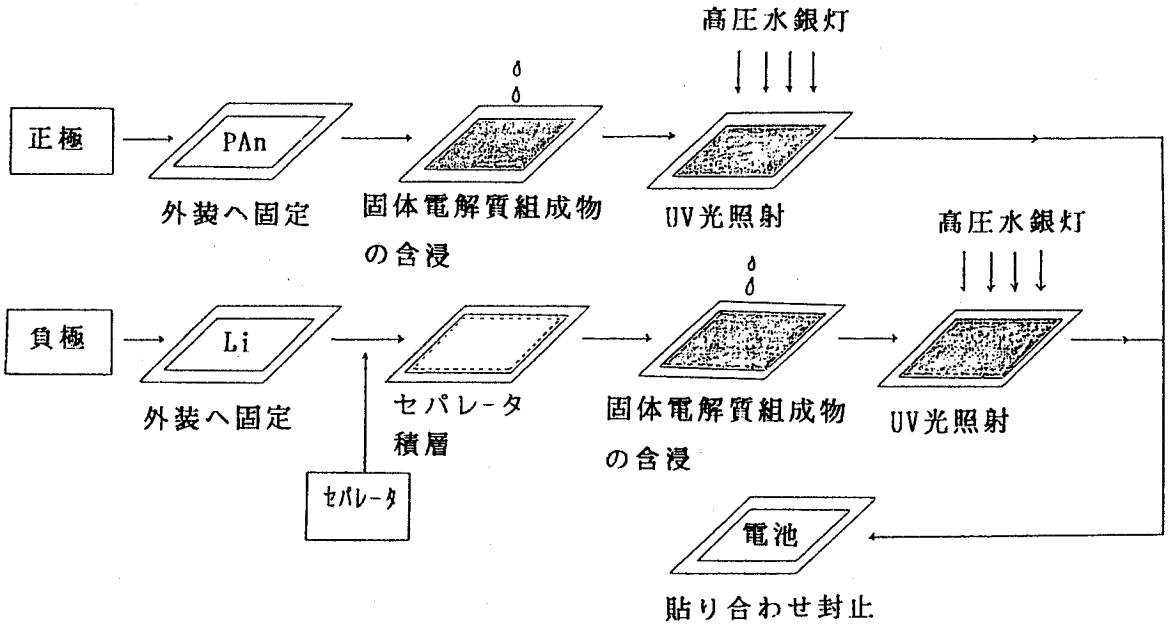


図5-18 ペーパー二次電池の作製プロセス

5．4．4　ペーパー二次電池特性

図5-18 にペーパー二次電池の作製プロセスを示した。試作したペーパー二次電池は、厚さ 500 μm 以下で、内、外装材を除いた電池要素の厚みは約 300 μm、屈曲に対しても柔軟である。ポリアニリンと非水電解液ゲルの複合化はポリアニリンシート電極に高分子固体電解質調製液を含浸せしめることにより膨潤したポリアニリン電極を 0.4 g/cm³ の密度に加圧成型した後、光照射することにより実施された。ペーパー電池のエネルギー密度は充電終止電圧を 3.7 V、Ah 容量を対向リチウム表面に対して 0.5 mAh/cm² として設計した。図5-19 にペーパー二次電池の充放電曲線を示す。5 mA 以下の放電電流密度では単位面積当り 0.5 mAh のエネルギー密度が得られる。連続放電可能な最大電流は約 20 mA、短絡電流は 80 mA であった。ペーパー電池の内部抵抗は反応面積が大きくなった分低くなるため固体電池の電流特性にとっても有利である。低温でのエネルギー容量は、−20 ℃ で常温時の約 80 % となった。また、3.7 V における過充電試験、過放電試験ではガス発生等による電池の外観に全く変化はなかった。一週間の短絡試験では 60 % まで容量の回復がみられた。自己放電率は一ヶ月で 5 % 以内であった。高温、及び高湿に対する保存試験では形状変化は見られなかった。高温保存では自己放電率が若干大きくなったが、70° 以下では内部インピーダンスの上昇はほとんどみられなかった。

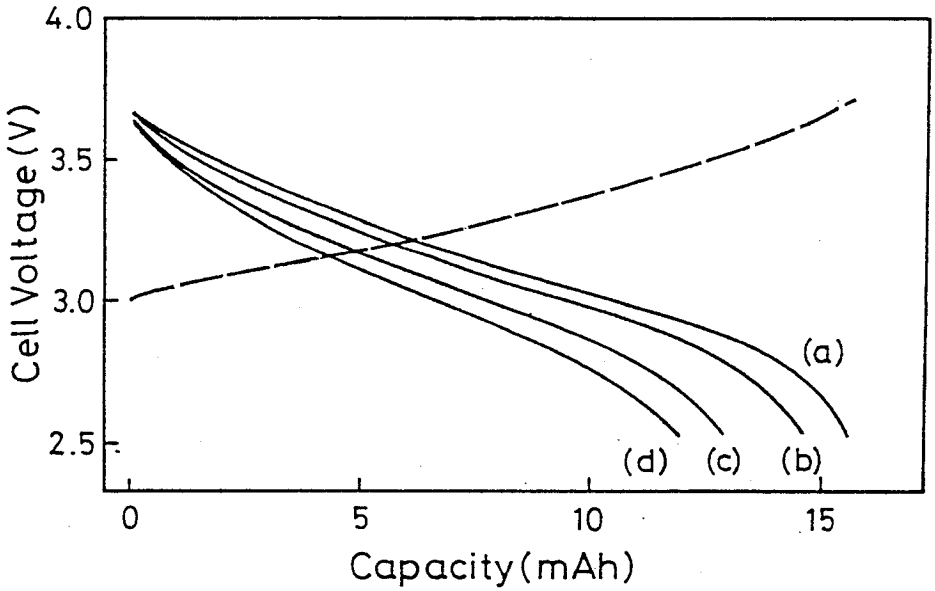


図5-19 ペーパー二次電池の充放電曲線

——— 放電 (a) 5 mA , (b) 10 mA , (c) 20 mA , (d) 30 mA

– – – 充電 5 mA

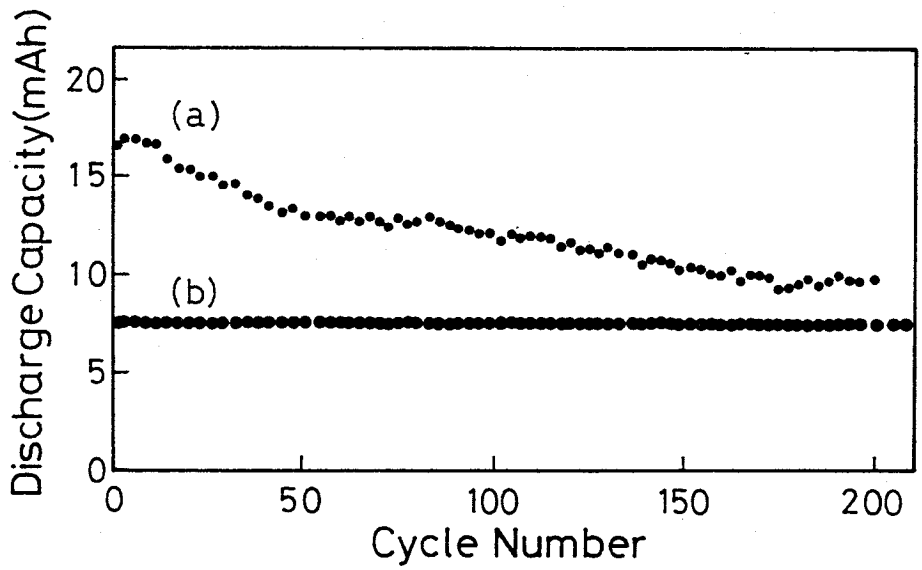


図5-20 ペーパー二次電池のサイクル特性

(a) 100 % 放電深度 (b) 50 % 放電深度

ペーパー二次電池におけるサイクル特性を図5-20 に示した。サイクルテスト後のリチウム表面にはデンドライト状の生成物は見られないが、リチウム界面の状態がペーパー二次電池の寿命に関係していると考えられる。100 % の放電深度では 200 サイクル、50 % では 500 サイクルを達成することができた。電池要素のプラスチック化はペーパー電池の信頼性の向上にも有効であり、機器中での安全性、高いサイクル寿命を確保することができた。図5-21 に本電池のデモ写真を示すとともに、表5-2 に最近開発されたポリマー系二次電池との比較を示した。ポリマー系ではエネルギー密度、放電電流がいずれも大きいという点で優れる。

なお本固体ペーパー二次電池は、軽量、薄型、柔軟性、高出力等の特徴を生かして、携帯用電子機器、IC カード、医療用電源等の用途が期待されるとともに、一層の高エネルギー化、リチウムに替わる高信頼性負極活物質の開発により、さらに幅広い用途が開かれるものと考えられる。

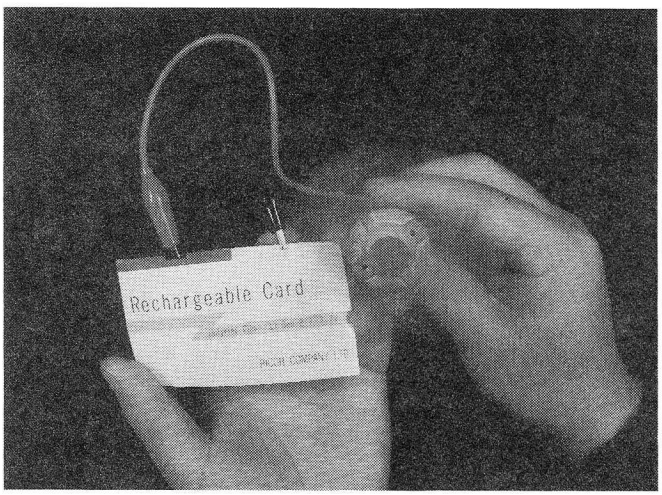


図5-21 ペーパー二次電池のデモ写真

表5-2 ポリマー系二次電池比較

		電池系			形状	開放電圧	放電容量	エネルギー密度		サイクル寿命
		正極	電解質	負極		(V)	(mAh)	(Wh/kg)	(Wh/ℓ)	
Ⅰ	SC2016 (カネボウ)	ポリアセン	有機電解液	ポリアセン	コイン	2.5	1.1	1.2	3.8	1000回
Ⅱ	AL2016 (ブリジストン)	ポリアニリン	有機電解液	Li-Al合金	コイン	3.0	3	6.6	22	200回
Ⅲ	固体ペーパー二次電池	ポリアニリン	高分子固体電解質	Li	ペーパー	3.7	15	9.6	20	200回

5．5 結 言

（1）ポリアニリンの電池特性が明らかにされ、158 mAh/g の高いエネルギー密度が確認された。

（2）HBF_4 中での電解重合により得られたポリアニリン電極の処理過程において X 線回折の変化が明らかになった。また、5 kgf/cm^2 の高強度ポリアニリンフィルムの作製条件が明らかになった。

（3）イオン伝導度 10^{-3} S/cm のフィルム状高イオン伝導性非水電解液ゲルをポリマー電池用固体電解質として開発した。非水電解液ゲルはポリアニリン電極との複合化に優れることが明らかになった。

（4）ポリアニリンは、非水電解液ゲル中で高い電流密度でドーピングが可能であり、優れた電気化学特性を示すことを明らかになった。

（5）高分子固体電解質組成と、その中でのポリアニリン電極のドーピング特性の関係を明らかにした。

（6）高強度ポリアニリンフィルムと高イオン伝導性非水電解液ゲルを用いて、エネルギー密度 8 mAh/cm^3、厚さ 500 μm の固体ペーパー二次電池を設計、試作した。ペーパー二次電池はフレキシブルで薄い形状効果に加え、極めて優れた電流特性を示した。

（7）ペーパー二次電池におけるサイクル特性は、100 % の放電深度では 200 サイクル、50 % では 500 サイクルを達成することができ、実用化レベルでの電池性能が明らかになった。

第５章参考文献

1) P. J. Nigrey, D. MacInnes Jr., D. P. Nairns and A. G. MacDiarmid : J. Electrochem. Soc., 128(1981)1651

2) 吉野勝美　編著：”導電性高分子の基礎と応用”（アイピーシー, 1988)

3) M. Jozefowicz, L. T. Yu, J. Perichon and R. Buvet : J. Polym. Sci., 22, Part C (1969)1187

4) C. K. Chiang : Polymer, 22(1981)1454

5) M. G. Minett and J. R. Owen : Synth. Met., 28, 1/2(1989)C211

6) D. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright : Polymer, 14(1973)589

7) M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. J. Duclot : ”Fast Ion transport in Solids”, eds P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy, North Holland, (1979)131

8) M. E. Jozefowicz, R. Laversanne, H. H. S. Javadi, A. J. Epstein, J. P. Pouget, X. Tang, and A. G. MacDiarmid : Phys. Rev. B, 39(1989)12958

第６章　ポリアニリン及び関連導電性高分子の複合化と機能性

6．1　緒　言

ポリアセチレンは当初、その高い導電率、プラスチックとしての軽量性から金属に替わる材料として期待されたが、容易に酸化され炭化するため、機能応用の観点からは、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン等の化学的に安定な導電性高分子が検討されるようになった。しかし、導電率、機械強度、安定性など、金属に求められる性質を全て満足するものは現在のところ得られていない。これに対して導電性高分子の金属としての性質以外の機能、例えば、電気化学機能、光機能などの新しい機能性をデバイスに応用しようとする試みが活発化している。第１章から第５章では主に導電性高分子ポリアニリンの電気化学ドーピングとその機能応用について述べてきたが、導電性高分子にはこの他にも多くの機能発現が見いだされている。

導電性高分子の中には、電気化学ドーピング以外の方法によっても、例えば、温度、溶媒等の外的要因によってクロミズムを示すものがある。ポリアルキルチオフェンでは、温度の変化に対して吸収スペクトルが変化するサーモクロミズム[1]、浸漬あるいは溶解する溶媒の種類を変えることで色が変化するソルバトクロミズム[2] などが明らかにされている。さらにポリアルキルチオフェンでは、溶媒組成、温度を変えることで可逆的に膨張、収縮を繰り返すゲルとしての性質も見いだされ、その体積変化に伴ってクロミズムを示すことも明らかにされた[3~4]。

多くの導電性高分子ではアニオンのドーピングは安定であるがカチオンのドーピングはほとんど成功例がない。カチオンドーピングが可能になれば n 型の導電材料、半導体材料が実現し電池の負極材料、高分子による pn 接合などが可能となる。本章第４節では電解重合による高重合度膜状ポリパラフェニレンを作製し、そのカチオンドープの可能性について検討した。

導電性高分子は、周囲の雰囲気に対して導電率、色等さまざまな物性が変化することから、センサへの応用が考えられている。ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロールの導電率は窒素酸化物ガスにきわめて敏感であることからガスセンサへの応用が考えられている[5]。ポリアニリンは溶液の水素イオン濃度に対して導電率が変化するため pH センサになる[6]。また、ポリ(3-アルキルチオフェン）では圧力に対して電子状態が変化して導電率[7]、スペクトル等が変化するため圧力センサへの応用が考えられている。この他、導電性高分子の膜を酵素の固定膜として利用したバイオセンサも提案されている[8]。本章第３節ではポリフランの導電率が湿度に対して敏感に応答することから湿度センサへの応用について検討した。

導電性高分子の半導体としての電子構造を利用して、ダイオード[9]、電気化学トランジスタ[10]、電界効果トランジスタ[11] など種々の増幅、変調素子が試作され、塗布型の半導体に期待が寄せられている。可溶性導電性高分子であるポリアニリンも塗布型半導体として期待される。導電性高分子中には π 電子が多く存在するために三次の非線形光学効果も期待されている[12]。このような素子への応用を目的として本章第２節ではポリピロール、ポリジメトキシアニリンとガラスの複合化につい

て検討した。こうした様々な機能応用の観点から、新しい導電性高分子の材料設計、合成法の検討、複合化、これによる新機能の発現、工業材料としての地位獲得に期待が寄せられている。

6．2　ゾルーゲル法により作製した導電性高分子／ガラス複合体

化学プロセスによるガラスの作製は、古くは水ガラスの脱水反応を用いて行なわれてきたが、加工性に優れたゾルーゲル法が近年注目を集めている。特に光通信用ガラスファイバーや石英ガラス板の低温作製プロセスは、工業的にも重要な技術として研究が活発化している。ゾルーゲル法は、シリコン酸化物以外の金属酸化物の合成プロセスとしても注目され、リチウムイオン伝導性ガラス(LISICON)、ナトリウムイオン伝導性ガラス（NASICON）等のニューガラスの合成にも適用されている。ゾルーゲル法は無機材料の合成技術でありながら有機合成手法を用いた低温プロセスであるため、ガラス、セラミックと有機染料、有機顔料、高分子等の有機材料との複合に適している。

本節では、ゾルーゲル法を用いることにより、ガラスと導電性高分子の複合化について検討を行い、さらにその電気的、光学的性質について検討を行った。

6．2．1　試　料

ゾルーゲル法によるガラスの作製はテトラエトキシシラン（TEOS）8 g、塩酸 0.2 g、エタノール 10 mℓ、水 10 mℓ からなるガラス調整液を加水分解することにより行った。導電性高分子との複合化は、可溶性導電性高分子とガラスゾル溶液とを混合する方法（方法１）、ガラスゲルを導電性高分子の合成反応場に用いる方法（方法２）の二つの方法で検討した。

[方法１]

ポリ-2,5-ジエトキシアニリン（PDEOANI）はモノマーとしてアニリンの替わりに 2,5-ジエトキシアニリン（DEOANI）を用いた以外は第２章のポリアニリンの化学重合法と同様の方法で作製した。PDEOANI－ガラス複合体は、ガラス調製液に PDEOANI の 5 wt% N-メチルピロリドン溶液 10 mℓ を混合し、室温で 4 日間放置することにより作製した。

[方法２]

ガラス調製液に塩化第二鉄 0.2 g とジメチルホルムアミド（DMF）2 mℓ を溶解してガラスゾルとし、室温で 4 日間放置することにより塩化第二鉄を含むガラスゲルを作製した。本ゲルをピロールの 5 wt% エタノール溶液に 1 日浸漬しピロールが均一に重合したことを確認した後、ゲルをエタノールで十分に洗浄し自然乾燥して PPy－ガラス複合体を作製した。

6．2．2　実験方法

UV-NIR スペクトルは、島津 UV-3000 を用いて測定した。

導電率測定は、東方技研製 polarization unit PS-02 を用いて二端子法により測定した。

6．2．3　結果及び考察

ゾルーゲルガラスは酸、水、金属アルコキシドの三成分のバランスによってガラス化領域が決定される。また、高沸点溶媒の添加により、ガラスの微細化を防ぐことができる。

ゾルからゲル、ゲルからガラスへと反応が進むにつれてゲルは収縮し、亀裂が生じ易くなりガラスは微細化する。これを防ぐためにゾルーゲル法の条件として次の条件を採用した。

①グリコール、ジメチルホルムアミドなどの高沸点溶媒を添加する。

②溶媒揮発条件を 0.1 ml/cm²・日 以下になるように制御する。

これにより、ガラスブロックとしては 10mmX10mmX1mm 程度のものが得られた。特に［方法 1］による複合化では高沸点溶媒と可溶化溶媒を共通化することにより、PDEOANI を複合化することができる。図6-1 は PDEOANIーガラス複合体の UV-NIR スペクトルである。ゾルーゲルガラスはこの波長領域ではほとんど吸収はなく、複合体の吸収はガラス内に複合された高分子による吸収と考えられる。図6-2 に PDEOANI の吸収スペクトルを示したが、PDEOANIーガラス複合体の吸収スペクトルとあまり変わらない。

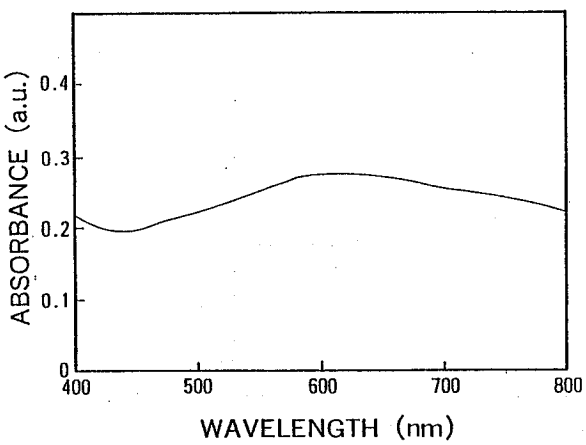


図6-1 PDEOANI/ガラス複合体の吸収スペクトル

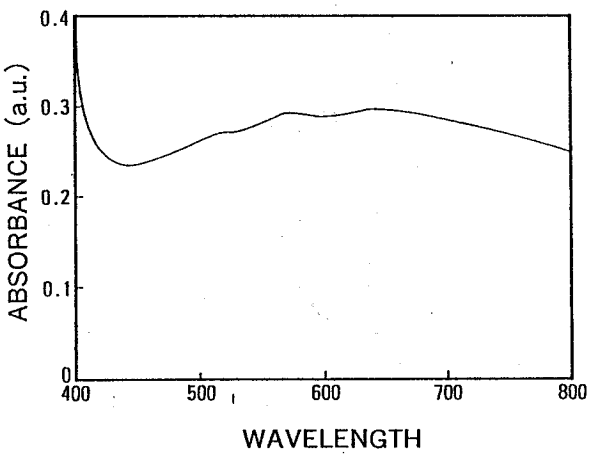


図6-2 PDEOANIの吸収スペクトル

PDEOANI－ガラス複合体ではガラスに対する PDEOANI の複合割合を高くすることは難しかったが、ゲルを反応場として作製した PPy－ガラスでは、ポリピロールの複合割合を高くすることができる。図6-3 に PPy－ガラス複合体の吸収スペクトルを示した。吸収スペクトルはドープされたポリピロールの吸収と考えられるが、PPy－ガラス複合体のπ－π* 遷移による低波長側の吸収ピークはポリピロールで観測される吸収より長波長側に存在する。これは、ガラス内の pH が酸性側にあるために、吸収位置が長波長側にシフトしたためと考えられる。PDEOANI－ガラス複合体では導電率は 10^{-10} S/cm 以上であった。可溶性導電性高分子を混合溶解する方法では高分子の凝集が起こるためガラスに対する可溶化量をあまり高くすることはできない。これに対して、PPy－ガラス複合体では高濃度の高分子の複合が可能である。その結果、ガラスは 10^{-6} S/cm 程度の導電率を示すようになった。図6-4 は導電率の温度依存性である。常温付近での活性化エネルギーは 0.09 eV で、高温域ではアレニウス型に従わない。図6-5 は PPy－ガラス複合体の 1 mV/sec の電圧走印に対する V-I 特性であるが非線形性を示す。このような電圧走印に対する電流の遅れは、電解質溶液中におけるボルタモグラムと同様、イオン性伝導に起因した性質に類似している。吸収スペクトルのシフトからも予想されるように、PPy－ガラス複合体の導電性は、ガラス自身のプロトン伝導、塩化鉄などの影響を受けていないことから、導電性高分子に起因した電子、イオンの混合電導を示していることが予想される。

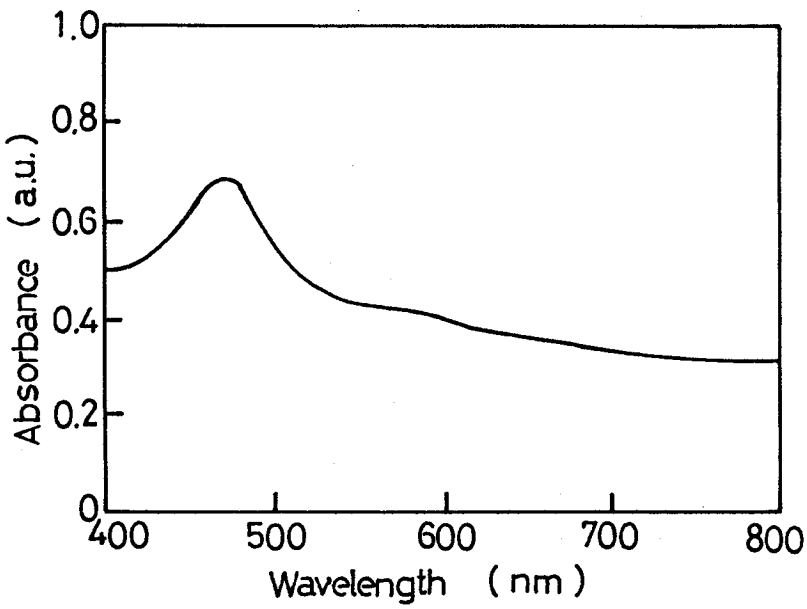


図6-3 PPy-ガラス複合体の吸収スペクトル

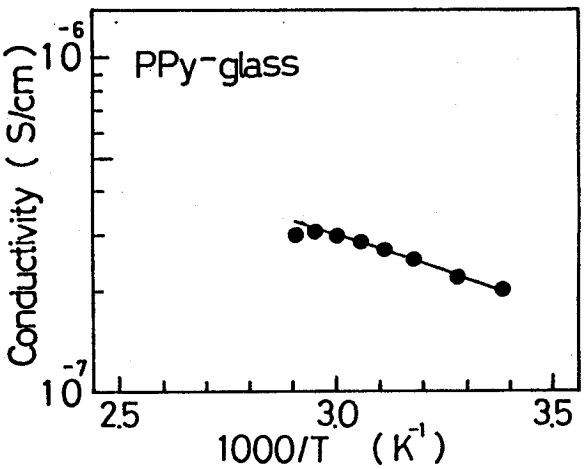


図6-4 PPy-ガラス複合体の導電率の温度依存性

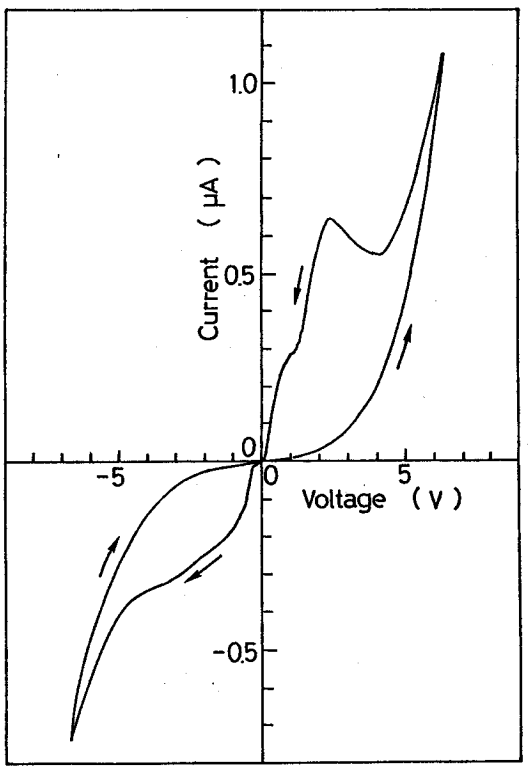


図6-5 PPy-ガラス複合体のV-I 特性

6．3　ポリフランと湿度センサ

ポリピロール、ポリチオフェン以外のヘテロ環ポリマーとしてポリフラン等の高分子も導電性を示すことが予想される。本節ではポリフランの電解重合による作製及びその導電率を測定する過程で見いだされた、ポリフランの導電率の湿度依存性について検討した。湿度による電気物性の変化を利用した素子として各種の湿度センサが開発されているが、感湿材料別に見ると電解質系（Dunmore型）、高分子の誘電率変化を検出する高分子系、セラミック系、固体電解質系等がある。導電性高分子では、導電率の変化を検出する他、電位検出型も考えられる。

6．3．1　試　料

$AgClO_4$ は関東化学試薬特級を真空乾燥して用いた。フラン、ベンゾニトリル（関東化学試薬特級）は真空精製したものを用いた。

ポリフランはアルゴンガス雰囲気下で 0.3 モル フラン、0.2 モル $AgClO_4$ をベンゾニトリルに溶解せしめた重合液中で 2.5 V の定電圧電解重合により作製した。

6．3．2　実験方法

UV-NIR スペクトルは厚さ 0.1～0.3 μm の ITO 上の薄膜を用い日立分光光度計 330により測定した。また、導電率測定には 10 μm の厚膜を用い真空ラインに連結した導電率測定用セルにおいて二端子法により測定した。

6．3．3　実験結果及び考察

ポリフランは電解重合により、ITO ガラス表面に黄褐色の薄膜として生成し、黒褐色の自立性膜として得られた。表6-1 にポリフランの種々の作製条件に対して得られた膜の導電率を示した。均一な膜を作製するための条件と高い導電率を得るための条件は一致していないが、過塩素酸アニオンで高い導電率が達成された。真空中での導電率は脱ドープでは 10^{-11} S/cm、ドープ状態では 10^{-5} S/cm であった。これはフランが電解により 2,5 位での重合反応だけでなく C-O 結合が酸化されて開環し、共役長が十分に成長しないためと予想される。

図6-6 はドーピングに伴うポリフランの吸収スペクトルの変化である。ドーピングが進むにつれて 3 eV の吸収が減少し、これに替わって 0.9 eV、1.8 eV に吸収が現われ最終的には 1.2 eV、2.0 eV に吸収はシフトする。その結果 2.6 eV に等吸収点が現われる。2.6 eV はポリフランのエネルギーギャップに相当すると考えられる。図6-7 にポリフランの導電率の温度依存性を示す。脱ドープ膜の活性化エネルギーは 1.1 eV と求められた。

ポリフランの ESR はローレンツ型の吸収を示しラジカル性スピンとして観測される。脱ドープ状

表6-1 電解重合ポリフランの作製条件と導電率

電解重合条件			膜厚	導電率
溶媒	電解質	電解電圧(V)	(μm)	(S/cm)
アセトニトリル	$NaAsF_4$	5.5	10.4	4.4×10^{-5}
アセトニトリル	$LiClO_4$	6.5	8.2	1.2×10^{-0}
アセトニトリル	$AgClO_4$	1.8	8.8	1.2×10^{-2}
ベンゾニトリル	$LiBF_4$	7.5	2.4	4.5×10^{-3}
アセトニトリル	$TBABF_4$	6.5	6.3	1.1×10^{-2}
ベンゾニトリル	$LiClO_4$	7.5	1.8	1.1×10^{-1}
ベンゾニトリル	$AgClO_4$	2.0	2.2	1.6×10^{-1}

態のスピンは 6.2X10^{18} spins/g と求められ脱ドープ状態としてはかなり高い値を示した。ドープ後は 8.0X10^{19} spins/g となりスピンの増加は一桁程度である。しかし線幅は 10.8 ガウスから 2.5 ガウス まで狭くなった。

ポリフランは、明確な絶縁体ー金属転移を示さない。この理由は重合体のπ電子共役系の未発達によるものか、C-O 結合の剛直性による高分子構造自身の性質によるかは明らかでない。フラン重合体の導電率は真空中では極めて低い。しかし空気中における導電率は真空中に比べて約 3 桁も高い。

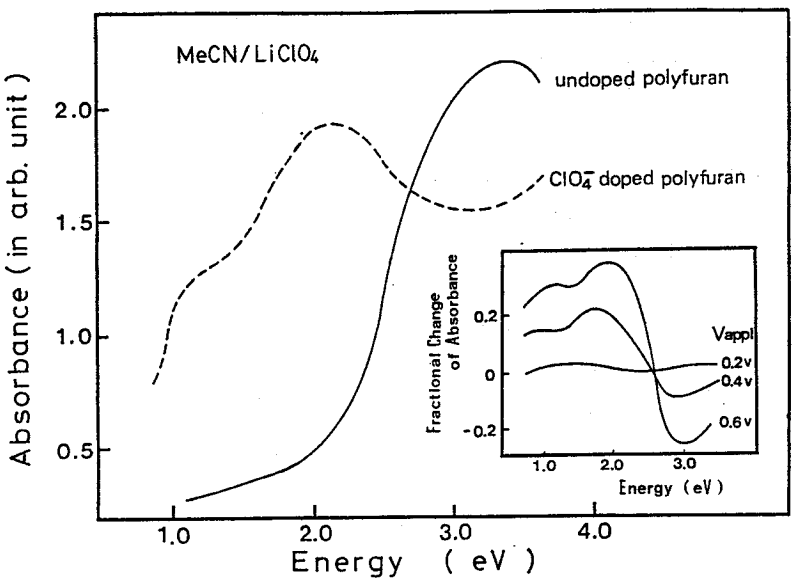


図6-6 ポリフランの電気化学ドーピングによる UV-NIR スペクトルの変化

この導電率の変化は空気中の湿度の影響によることが判った。図6-8 に導電率の湿度依存性を示した。特に低湿度域での導電率の変化は大きい。

湿度依存性のメカニズムとしては湿度による電子伝導、イオン伝導、レドックス伝導の増加等が考えられるが、電子伝導性が大きくなるメカニズムとしては、弱いクーロン力により束縛状態にあるドーパントが、誘電率の大きい水分の存在下で束縛力がさらに弱くなりポーラロンが動き易くなったと考えることができる。ここで、ポリフランの構造はエチレンオキシド単位と類似していることからドーパントあるいはプロトンによるイオン伝導性の可能性も考えられる。本センサ機能は電流検出型でありセンサとしては基準を設ける必要があるが、電位検出型も可能である。

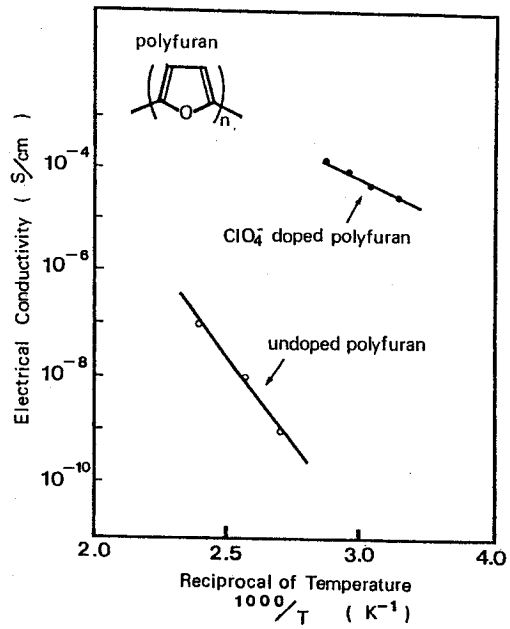


図6-7 ポリフランの導電率の温度依存性

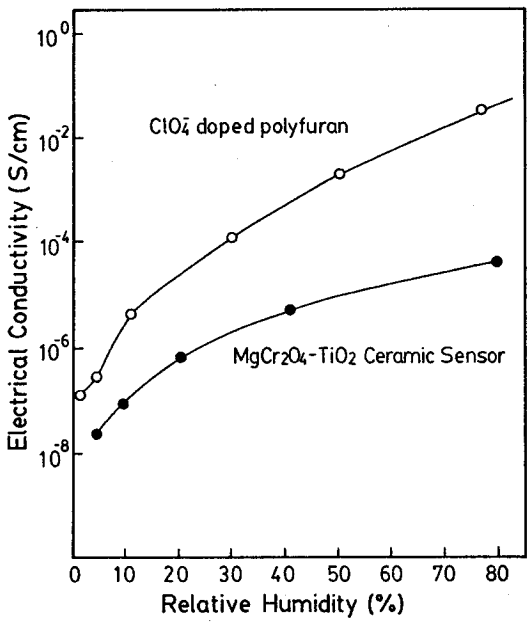


図6-8 ポリフランの導電率の湿度依存性

6．4　ベンゼンの電解重合と物性

ベンゼン重合体は、従来、Friedel Crafts 反応を利用した化学重合法[13] により粉末として得られ、これを用いた多くの研究が行なわれてきた。しかし得られた高分子は不溶、不融のため成型加工ができず、膜状重合体を得ることは極めて難しかった。これに対して、電解重合法では電極上に直接膜状のベンゼン重合体が得られる。筆者は新しい重合系を用いてベンゼンの電解重合を行ない、高い導電率を有する高重合度のポリパラフェニレンを作製することに成功した。本節では電解重合ポリパラフェニレンの性質について明らかにし、さらにカチオンドーピングの可能性について述べる。

6．4．1　試　料

$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$(東京化成特級)はそのまま使用した。ベンゼン(和光純薬 SG)、ニトロベンゼン (和光純薬特級) はモレキュラーシーブ 3A で脱水した後、真空精製を行った。Ni 錯体、$(C_4H_9)_4NBF_4$ (東京化成特級)は、32 時間真空乾燥したものを用いた。ベンゼンの重合は次の二種類の系で行った。

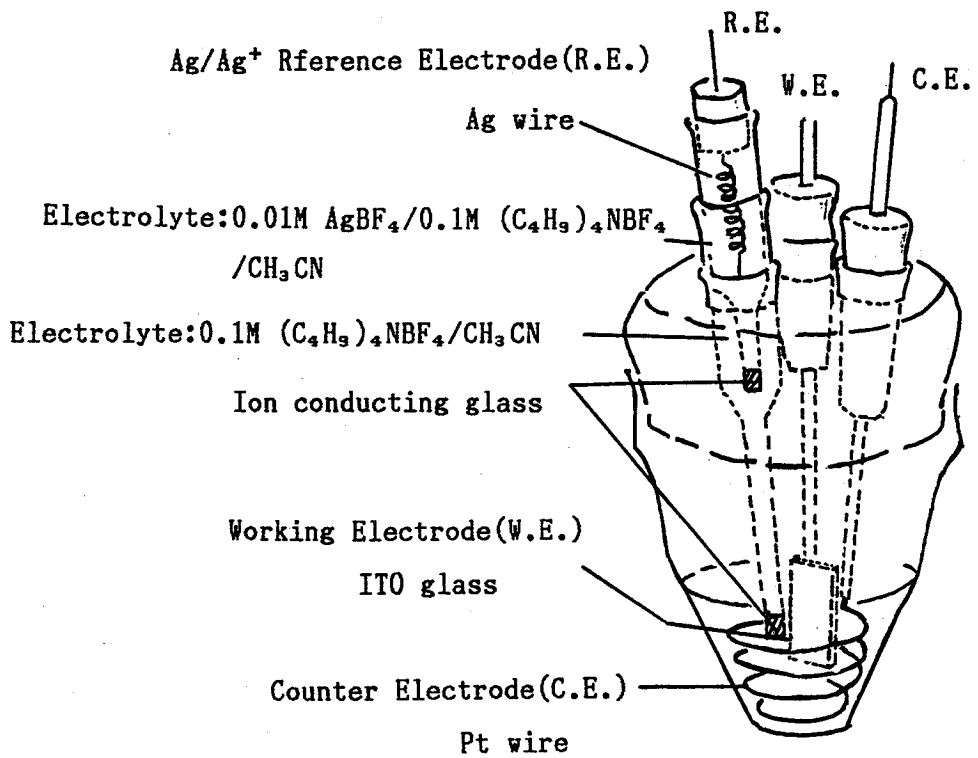


図6-9 電解重合セル

[ルイス酸を用いたベンゼンの電解重合]

0.3 モル ベンゼン、0.2 モル $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ をニトロベンゼンに溶解し、重合液とした。電解重合は重合系への水の混入を避けるために図6-9 のセルを用いて行なった。電極には作用極として ITO ガラス(日本板硝子 30 Ω／□)又はグラッシーカーボン(東海カーボン)、対極として白金またはニッケル（日本電球工業標準品)を用い、必要により Ag/Ag^+ の参照極を使用した。電解重合は 30 V の定電圧電解により行なった。

[金属錯体を用いたベンゼンの電解重合]

3ミリモル シスージクロロービス（ジアリルフェニルホスフィン）ニッケル（Ⅱ)、0.1 モル $(C_4H_9)_4NBF_4$、0.3 モル ベンゼンをニトロベンゼンに溶解し重合液とした。電解重合は図6-9 のセルを用いて行った。

電極には作用極として ITO ガラス(日本板硝子 30 Ω／□)又はグラッシーカーボン(東海カーボン)、対極として白金またはニッケル（日本電球工業標準品)を用い、必要により Ag/Ag^+ の参照極を使用した。電解重合は 30 V の定電圧電解により行なった。

6．4．2　実験方法

導電率測定は四端子法及び二端子法により行った。IR スペクトルは島津製作所製 FT/IR-7000 を用いて測定した。UV-NIR スペクトルは日立分光光度計 330 を用いて測定した。サイクリックボルタモグラムは東方技研製 PS-03 分極装置を用いて測定した。XPS は VG サイエンチフィック社製 ESCALAB MK-Ⅱ を用いて測定した。

6．4．3　結果及び考察

ベンゼンの電解重合ではニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタン、ジクロルメタンなどのドナー数の低い溶媒中において膜状重合体が得られた。重合反応は 1.9 V vs Ag/Ag^+ 付近で重合電流が立ちあがり ITO ガラス電極上に淡黄色の薄膜が析出した。重合が進むにつれて電流値は増加し、黒褐色の膜の成長が観察された。図6-10 はルイス酸を用いた系でのベンゼン重合体膜の導電率の温度依存性である。as-grown 膜で 10^{-2} S/cm、脱ドープ膜の熱活性化エネルギーは 0.64 eV、ドープ膜では 0.08 eV であった。図6-11 は UV-NIR スペクトルである。ルイス酸を用いた系ではドーピングによる顕著なスペクトル変化は示さず、バンドギャップはスペクトルの等吸収点から経験的に 2.0 eV と算出される。この値は予想とは異なり小さいが、その理由については不明である。

表6-2 はベンゼン重合体の XPS 及び元素分析の測定結果である。XPS、元素分析から、重合体は、ほぼ炭素と水素から構成されたベンゼンの重合体である。元素分析における C/H 比は 1.8 で理論値 1.5（ポリパラフェニレン構造）より大きい値であるが、数回にわたる測定値のバラツキは、標準偏差で 0.2 と大きく、測定値の信頼性について不明な点が残されている。

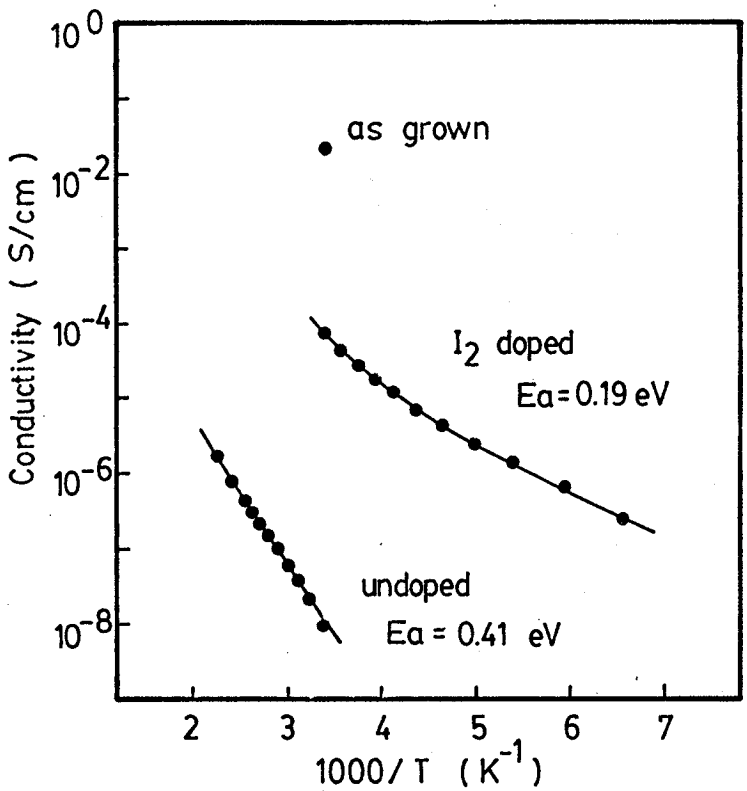


図6-10 ルイス酸を用いて重合したベンゼン重合体の導電率の温度依存性

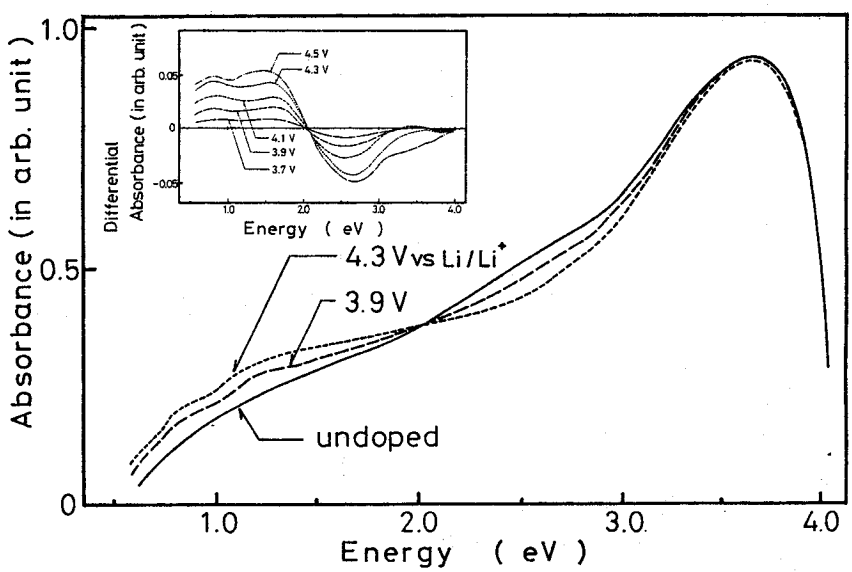


図6-11 ルイス酸を用いて重合したベンゼン重合体の UV-NIR スペクトル

表6-2 XPS 及び元素分析結果

System		Elemental Analysis		XPS	
		wt %	ratio(C/H)	atomic %	Binding Energy
	C	90.05 %	-	93.7 %	(1s) 284.2 eV
	H	3.75	2.00		
BF_3	N	0.54		0.74	(1s) 399.5
	O	5.4	22.21	4.4	(1s) 532.5
	B	1.9		0.13	(1s) 193.3
	F	0.54		1.0	(1s) 686.3

XPS からは、284.6 eV に炭素 1s の単一ピークが見られ、これはベンゼン骨格に対する炭素 1s の結合エネルギーが現れたものと考えられる。また、酸素が 533.5 eV に 3.2 % 現われている。ニトロベンゼンの窒素 1s の結合エネルギー (406 eV) が現れていないことから、この酸素はニトロ基によるものではなく、その結合エネルギーはベンゼン環に直接結合した酸素 1s の結合エネルギーと類似したエネルギーを持っている。

Ni 錯体を用いた電解重合では、ルイス酸を用いた系に比べて、より強い機械強度を有する、高導電性の膜が得られた。as-grown フィルムの導電率は 100 S/cm とルイス酸系で得られたものに比べ

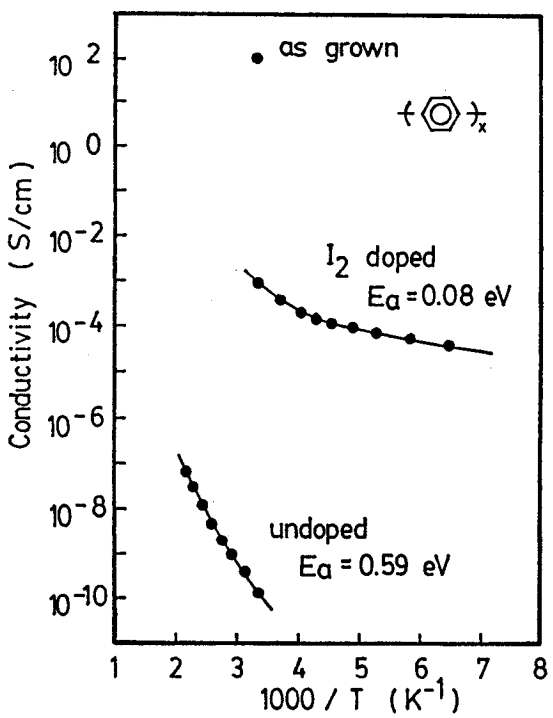


図6-12 Ni 錯体を用いて重合したベンゼン重合体の導電率の温度依存性

て 4 桁高い値が得られた。しかし、ドーパントは自然に抜け導電率は低下する。図6-12 は重合体膜の導電率の温度依存性である。脱ドープ膜の活性化エネルギーは 0.59 eV と小さいが、ドープ膜では 0.08 eV とルイス酸で得られたものとほぼ同じ値が得られた。図6-13 はドーピングに伴う UV-NIR スペクトルの変化である。ルイス酸を用いた系で重合されたものに比べて大きな変化が観測され、ポーラロン、バイポーラロンの存在が明確になった。Ni錯体系で作製されたベンゼン重合体のバンドギャップは、等吸収点から経験的に、3.0 eV と求められた。この膜について膜の成長過程を観察した。通電量の増加に伴い、膜厚は増加し全体的に粒塊状のモルフォロジーとなる。通電量の増加に伴い粒塊の径も大きくなった。通電量に対して粒塊は約 0.9～1.8 μm/C の割合で増加するが、0～0.1 C/cm² の範囲の通電量で合成した重合体の膜厚と粒塊の径を比較すると、膜厚に対して粒塊の径が大きく、粒塊は扁平であると考えられる。通電量 1 C/cm² の試料では粒塊は 1μm に達する。

図6-14 は FT-IR の測定結果である。808 cm⁻¹ の強い吸収はフェニレン環の C-H 面外変角振動によるもので、その吸収位置からベンゼン重合体はパラ位で重合したポリパラフェニレンであると帰属される。Ni 錯体系もこれとほとんど同じスペクトルを示すが、808 cm⁻¹ の吸収強度はルイス酸系で重合したものに比べ約 3 倍もある。754 cm⁻¹ の吸収はポリパラフェニレンの末端の一置換ベンゼンの C-H 面外変角振動によるものであるから、754 cm⁻¹ の吸収強度と 808 cm⁻¹ の吸収強度の比は、重合度の指標となる。754 cm⁻¹ と 808 cm⁻¹ の吸収強度の比から、ポリパラフェニレン鎖のフェニレン環の重合度は経験的にルイス酸を用いた系では、約 30 程度、Ni 錯体を用いた系では約 100 程

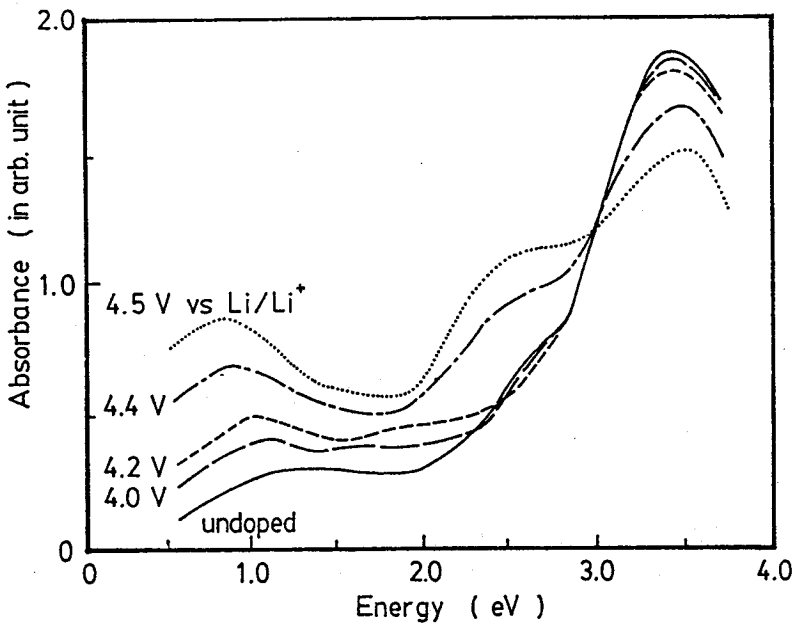


図6-13 Ni 錯体を用いて重合したベンゼン重合体の UV-NIR スペクトル

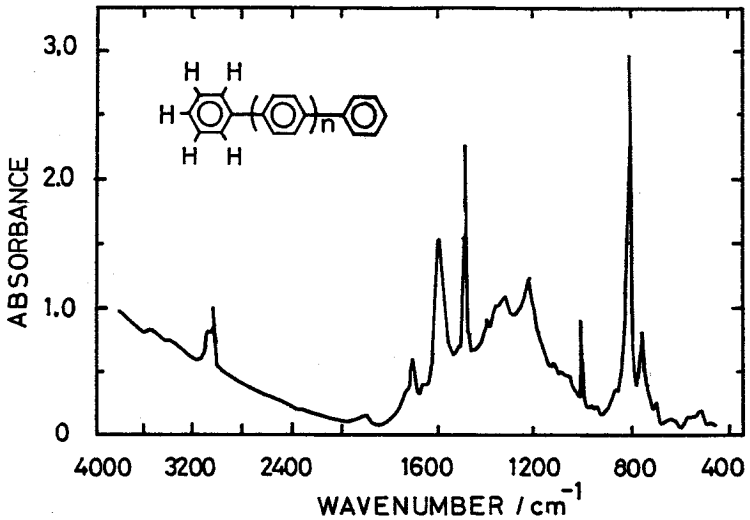


図6-14 ルイス酸を用いて重合したベンゼン重合体の FT-IR スペクトル

度と算出される。このことから、導電率の差は重合体の分子量の差によるものと考えられる。

ルイス酸を用いた系では膜に結晶性が観察された。図6-15 にポリパラフェニレン膜の X 線回折を示した。2θ が 44.2°（2.048 Å）における回折ピークが最も強く、これはほぼ原子間の結合距離のオーダーである。この結晶性は膜全体に均一なものであるか低分子量成分により部分的に存在するものであるかは不明であるが、ルイス酸系で顕著に観測された。文献に示された市販のポリフェニレン粉末の回折パターンに類似しているが、長距離規則性に起因するピークは不明瞭であり、分子間相互の規則性は低いと考えられる。

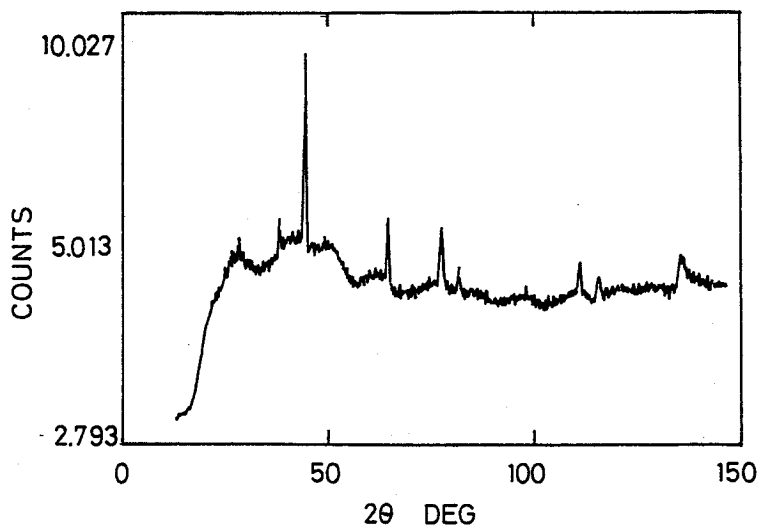


図6-15 ルイス酸を用いて重合したベンゼン重合体の X 線回折

ポリパラフェニレンではイオン化ポテンシャルが大きいことからカチオンドーピングが期待されるが、そのサイクリックボルタモグラムを図6-16、図6-17 に示した。アニオンのドーピング電位は 2 V vs Ag/Ag^+ 付近に存在する。カチオンのドーピングについては、Ni 錯体系では −2.3 V にカチオンのドーピングによると考えられるカソード電流が見られ、0 V 付近にはカチオンの脱ドープによると考えられるアノード電流が見られる。ルイス酸系では、ドーピングは 0 V 以下のかなり広い電位範囲にわたってカソード電流が見られ、0 V 付近にはカチオンの脱ドープによると考えられるアノード電流が見られる。カチオンドープと考えられるドーピング電流は分子量の低いルイス酸系でより顕著に観測された。

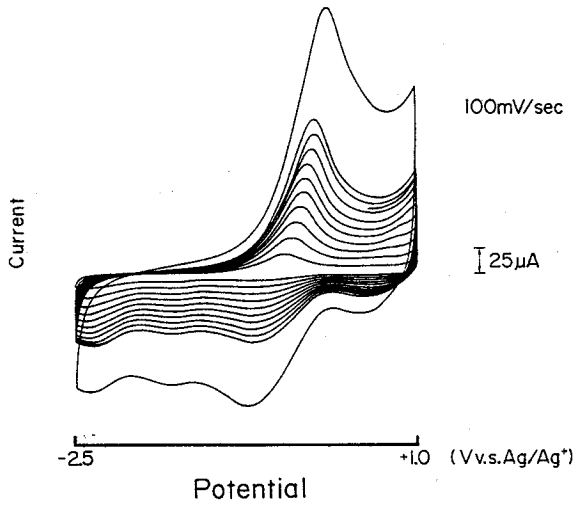


図6-16 ルイス酸を用いて重合したベンゼン重合体のサイクリックボルタモグラム

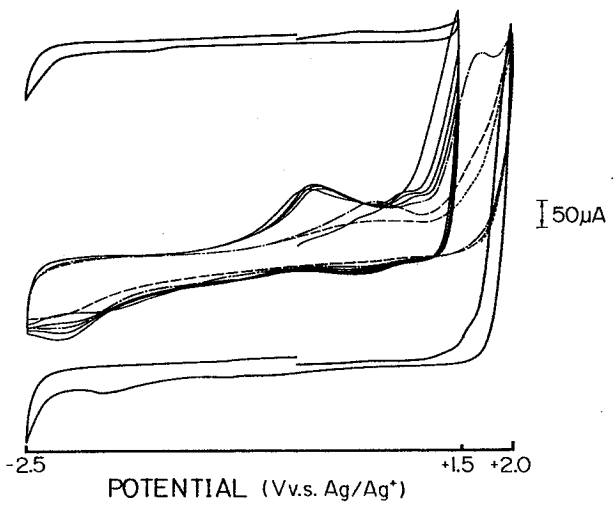


図6-17 Ni 錯体を用いて重合したベンゼン重合体のサイクリックボルタモグラム

6．5 結 言

（1）ゾルーゲル法を用いて、二つの方法で導電性高分子とガラスの複合化が可能になった。第1の方法では可溶性導電性高分子としてポリジエトキシアニリン(PDEOANI)をガラスゾル溶液に溶解し PDEOANIーガラス複合体の作製が可能となった。また、第2の方法ではガラスゾル中に塩化鉄を溶解せしめ、ゲル化した後ガラスゲルを反応場としてピロールモノマーと接触させることによりPPyーガラス複合体の作製が可能となった。

（2）PPyーガラス複合体では、ポリピロールの $\pi-\pi^*$ 遷移による低波長側の吸収ピークは長波長側にシフトした。これはガラス内の pH が酸性側にあるためと考えられた。

（3）PPyーガラス複合体で非線形電導現象が観測された。

（4）電解重合法により、膜状のフラン重合体の作製が可能となった。

（5）ポリフランの ESR はローレンツ型の吸収として観測された。脱ドープ状態のスピン密度は 6.2×10^{18} spins/g 、ドープ後では 8.0×10^{19} spins/g と求められた。また、脱ドープ状態の線幅は 10.8 ガウス、ドープ後の線幅は 2.5 ガウス であった。

（6）ポリフランは湿度に対して導電率が鋭敏に変化することが見い出された。真空中でのドープ状態での導電率は 10^{-5} S/cm であるが、空気中では湿度の影響で真空中に比べて約 3 桁以上高い値が得られた。このことから湿度センサへの応用を提案した。

（7）新しい電解重合系により、ベンゼン重合体膜の作製が可能となった。第1の系はルイス酸として BF_3 エテレートを用いた系、第2の系はニッケル錯体を用いた系で、いずれもドナー数の小さい溶媒中で膜状のベンゼン重合体が得られた。

（8）ベンゼン重合体は IR スペクトルから重合度 30～100 のポリパラフェニレンとして帰属された。Ni 錯体を用いて得られた高重合体の導電率は 100 S/cm を示し、バンドギャップは 3.0 eV と求められた。

（9）電解重合ポリパラフェニレンでは非水電解液中において 0 V vs Ag/Ag^+ 以下の電位でカチオンドーピングと考えられるカソード電流が観測された。カソード電流は、ルイス酸系で、より顕著に現われた。

（10）ルイス酸系で重合されたポリパラフェニレンでは X 線による回折パターンが観測された。

第６章参考文献

1) K. Yoshino, S. Nakajima and R. Sugimoto : Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988)L716

2) K. Yoshino, S. Nakajima, H. B. Gu and R. Sugimoto : Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987)L1500

3) K. Yoshino, K. Nakao, M. Onoda : J. Phys., 2(1990)2857

4) K. Yoshino, S. Morita and K. Nakao : Synth. Met., 41-43(1991)1039

5) K. Yoshino, H. Nalwa, J. G. Rabe and W. F. Schmidt : Polym. Commun., 26(1985)103

6) H. Heinemann, H. J. Wieck and A. M. Yacynych: J. Anal. Chem., 52(1980)345

7) K. Shimamura, M. Hatano, S. Kanbara, I. Nakada : J. Phys. Soc. Jpn., 3(1967)578

8) N. Foulds, C. Lowe : J. Chem. Soc. Faraday Trans., I-82, (1986)1259

9) H. Koezuka, A. Tsumura and T. Ando : Synth. Met., 18(1987)699

10) H. Koezuka et al. : J. Appl. Phys., 54(1983)2511

11) S. I. Chao and M. S. Wrighton : J. Am. Chem. Soc., 106(1984)7389

12) H. Dislish : Angew Chem. Int. Ed. Engle., 10(1971)363

13) Y. Li and R. Qian : Synth. Met., 28(1989)C127

14) G. Tourillon and F. Garnier : J. Electroanal. Chem., 135(1982)173

15) F. W. Dunmore : J. Research National Bureau Standars, 23(1939)701

16) 桜井,「センサ技術」, 2(6), (1982)175

17) T. Nitta and Z. Terada : National Tech. Repts., 22(1976)885

18) 金城、大原、菅原、上谷、「機能材料」、11 (1986)17

19) P. Kovacic : J. Org. Chem., 29(1964)100

20) I. Rubinstein : J. Electrochem. Soc., 130(1983)1506

21) 東北大学 薬学部 原田教授 私信.

第7章　結論

本論文は、導電性高分子ポリアニリンに関して基礎から応用まで一貫して行ってきた研究の成果をまとめたものである。本章ではまずポリアニリンの電解酸化重合による作製条件と化学構造、膜のモルフォロジーの関係について明らかにし、非水電解液中での電気化学測定からドーピングメカニズム、バンド構造を明らかにした。さらに導電率、電子スピン共鳴の測定から電気的磁気的性質を明らかにし、電気化学ドーピングに伴う、その場測定からは、ポーラロンモデルによる導電機構をより明確なものにすることができた。そしてこれらの結果を基に、ゲル状高分子個体電解質を用いて実用レベルの全個体ペーパー二次電池を試作することができた。またこれらの研究過程で見いだされたポリアニリン及び関連導電性高分子の複合化と機能性について述べた。本研究で明らかとなった主要な成果として、導電性高分子ポリアニリンの作製方法については（1）～（4）に、ドーピング挙動及び電子状態については（5）～（14）に、電気的磁気的性質については（15）～（22）に、電池応用については（23）～（25）に、導電性高分子のその他の機能応用については（26）～（28）に列挙した。

（1）アニリンの電解酸化重合は硫酸中において 2 電子反応として進行し、生成物は緑色のフィブリル状形態を有する膜として得られた。膜表面の繊維状形態は電解条件により変化し酸濃度、電解電位の影響を大きく受けることが明らかになった。重合体の生成量は投入電荷量に比例して増加し 1 クーロン当たり 0.66 mg であった。

（2）ポリアニリンは、その化学的な処理過程においてさまざまな色変化を示した。ヒドラジン処理を行なうことにより得られた白色ポリアニリンは、赤外吸収スペクトル測定において 3370、1495、1302、800 cm^{-1} に特徴的な吸収を示し、C_6H_5N のフェニレンイミン型構造に帰属された。また、白色ポリアニリンは真空下で安定であることがわかった。

（3）白色ポリアニリンはヒドラジンによる還元処理以外にもリチウムとの接触、ピロガロールによる脱酸素処理によって得られることがわかった。

（4）新規な電解重合の例としてアルミニウム電極上へのポリアニリンの電解重合に成功した。重合はプロトン酸の pK_a 値が、−2～+2 の範囲で可能であり、これによって得られた重合膜は電気化学的に活性を示した。

（5）ポリアニリンは非水電解液中において可逆なドーピング特性を示し、3.4 V と 4.0 V vs Li/Li^+ 付近に酸化波、それに対応して 3.2 V と 3.7 V vs Li/Li^+ 付近に還元波が観測された。二つ目の酸化状態は非水電解液中では、本質的には安定であることが明らかになった。

（6）二つの酸化状態の内、第一酸化状態に対応するアノード電流には、さらに二つのピークが存在することが見いだされた。この二つのピークの強度比は電解質濃度に依存しており、高濃度では第二波のピークの強度が大きくなった。

（7）ドーピング量は電解液濃度が高いほど多くなる傾向にあることが見いだされた。これは第一

酸化状態の電解質濃度に対する変化に対応しており、このことからカチオン移動型のアノード反応によるドーピングモデルを提案した。

（８）インピーダンス測定から、ポリアニリンのセルインピーダンスが明らかにされ、反応抵抗、二重層容量、ワールブルグインピーダンスが求められた。またポリアニリン薄膜におけるドーピングが有限拡散モデルによって説明できることを明らかにした。

（９）ポリアニリンのドーピングに伴う紫外から近赤外領域の吸収スペクトルの変化を、その場測定しバンド構造を明らかにした。白色ポリアニリンの吸収スペクトルはバンド間遷移による単一の吸収を示し、バンドギャップは 3.76 eV と求められた。またポリアニリンの低濃度のドーピング(3.3 V までのドーピング)では、2.82 eV、1.82 eV、0.95 eV にポーラロン準位の生成が見られ、それ以上の電位ではバイポーラロンの生成過程等 3 つの構造転移を経てドーピングが進行する過程が明かになった。

（１０）ポリアニリンのサイクリックボルタモグラムに現れた第一酸化波における第一波と第二波の強度比は電解質濃度によって変化したが、これはポーラロン、バイポーラロン転移に対応していることが明らかになった。

（１１）ポーラロン、バイポーラロンのドーピング電位に対する安定性は、電解質の種類に依存していることが明らかになった。AsF_6^- では BF_4^- に比べより高い電位までポーラロンは安定であることがわかった。

（１２）ポリアニリンは自発ドーピングにより、有機アクセプターとの間で錯体を形成することが明らかになった。アクセプター性の強い有機アクセプターとの錯体では UV-NIR スペクトルにポーラロンに起因した吸収が見られた。これに対して、アクセプター性の弱いものでは 625～655 nm に特徴的な吸収が見られた。

（１３）ポリアニリン／有機アクセプター錯体の導電率はアクセプター性の強いもの程高く、これは 1140 cm^{-1} の赤外吸収スペクトルの強度に対応して、DDQ > TCNE > TCNQ > BQ の順であった。また XPS 測定により窒素原子の電子の結合エネルギーは、DDQ、TCNQ との錯体では 402.4 eV、DQ、BQ との錯体では 400.8 eV と求められた。このことから、錯体の構造をイオン性と中性の概念から説明した。

（１４）酸素存在下での錯形成ではポリアニリン中に酸素が多量に取り込まれ、629 nm に特徴的な吸収が現れた。これは酸素がポリアニリンに対してアクセプターとして作用し錯体を形成したためと考えられた。

（１５）ポリアニリンの導電率の温度依存性は $T^{-1/3}$～$T^{-1/4}$ に比例し、擬一次元的電導モデルによって説明されることが確認された。この温度依存性はドーピング量、ドーパントの種類に依存しないことが明らかになった。

（１６）溶液中での新しい導電率測定法を確立し、導電率のドーピング電位依存性が明らかになり、

ポーラロンの生成と共に導電率は最大値をとることが明らかになった。非水電解液中での導電率の最大値として 67 S/cm の値が得られた。

（１７）白色ポリアニリンは ESR 信号を示さないが、ドープしたものではローレンツ型の強い ESR 信号が観測された。ESR の温度依存性から観測されたスピンは、スピン密度の温度依存性からキュリースピンと考えられた。

（１８）白色ポリアニリンは空気中に保存するとスピンの発生が見られたが、これはポリアニリンと酸素との錯体の形成によるものと考えられた。

（１９）ポリアニリンの BF_4^- のドーピングによる ESR の変化を、その場測定した。その結果スピン密度はドーピングの進行と共に増加し 3.2 V で最大値をとり、それ以上では減少した。これに対して線幅はドーピングと共に狭くなり、3.2 V を境に増加した。3.2 V におけるこの様な変化はポーラロンからバイポーラロンへの転移に対応していることが明らかになった。

（２０）ポリアニリンの ESR の線幅は AsF_6^- では BF_4^- に比べ狭い。また、ESR のドーピング依存性においても、AsF_6^- のドーピングではポーラロンからバイポーラロンへの転移に対応した ESR の変化は明確には認められなかった。このことから、ドーパント種によって ESR スピンの緩和時間が大きく変化することが明らかになった。

（２１）ドーピングにより観測される ESR は酸素の導入により大きく変化し線幅は数ガウスから数十ガウスに変化した。これによる導電率の変化はほとんどない。

（２２）ポリアニリンの導電機構がポーラロン、バイポーラロンモデルで説明された。

（２３）ポリアニリンの電池特性が明らかにされ、158 mAh/g の高いエネルギー密度が確認された。

（２４）イオン伝導度 10^{-3} S/cm のフィルム状高イオン伝導性非水電解液ゲルがポリマー電池用固体電解質として開発され、ポリアニリン電極との複合において優れた電気化学特性を示すことが明らかになった。

（２５）HBF_4 中での電解重合において 5 kgf/cm^2 の高強度ポリアニリンフィルムを得るための作製条件が明らかになった。この高強度ポリアニリンフィルムと高イオン伝導性非水電解液ゲルを用いて、エネルギー密度 8 mAh/cm^3、厚さ 500 μm の固体ペーパー二次電池を試作した。ペーパー二次電池はフレキシブルで薄い形状効果に加えて極めて優れた電流特性を示した。

（２６）ゾルーゲル法を用いて、導電性高分子とガラスの複合化が検討された。可溶性導電性高分子としてポリジエトキシアニリンをゾル溶液に溶解し複合体の作製が可能となった。また、塩化鉄を溶解せしめたガラスゲルを反応場としてポリピロールとガラスの複合体の作製が可能となった。後者の複合体では非線形電導が観測された。

（２７）電解重合法により、フラン重合体膜の作製が可能となった。ポリフランの導電率は湿度に対して鋭敏に変化することが見いだされ、湿度センサへの応用が提案された。

（２８）電解重合法により、ベンゼン重合体膜の作製が可能となった。ベンゼン重合体は IR スペク

トルから重合度 30〜100 のポリパラフェニレンであると考えられた。高重合体の導電率は 100 S/cm、バンドギャップは 3.0 eV と求められ、非水電解液中においては 0 V vs Ag/Ag^+ 以下の電位でカチオンドーピングと考えられるカソード電流が観測された。

以上のように本論文で述べた研究成果は、ポリアニリンという導電性高分子素材を電子材料と言う観点からとらえ、高分子としての特徴を生かしたデバイス研究の方向性を示したものと言える。今、本論文を脱稿するに当り、導電性高分子の特徴を生かした本格的なデバイスの実現と本研究分野の発展を切に願う。

研究業績

(Ⅰ) 学会誌発表論文

1) T. Ohsawa, K. Kaneto and K. Yoshino;
"Electrical and Optical Properties of Electrochemically Prepared Polyfuran"
Japanese Journal of Applied Physics Part2 Letters, 23(1984)L663-L665

2) K. Yoshino, M. Tabata, K. Kaneto and T. Ohsawa;
"Application and Characteristics of Conducting Polymer as Radiation Shielding Polymers"
Japanese Journal of Applied Physics Part2 Letters, 24(1985)L693-L695

3) K. Yoshino, M. Tabata, M. Satoh, K. Kaneto and T. Ohsawa;
"Mechanical and Electrical Properties of Electrochemically Prepared Conducting Polymers"
Technology Reports of Osaka University, 35(1985)231-236

4) 吉野勝美，田端宗弘，金藤敬一，大澤利幸
「導電性高分子の電磁シールド材料としての応用」
日本化学会誌，(1986)342-347

5) T. Ohsawa, T. Inoue, S. Takeda, K. Kaneto and K. Yoshino;
"Electrochemical Polymerization of benzene with $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ as electrolyte"
Polymer Communications, 27(1986)246-247

6) H. Nishihara, M. Tateishi, K. Aramaki, T. Ohsawa and O. Kimura;
"Electrochemical Synthesis of Poly (p-phenylenevinylene) Films"
Chemistry Letters, (1987)539-542

7) T. Ohsawa and K. Yoshino;
"Electrochemical Polymerization of benzene utilizing boron trifluoride ethyl ether complex"
Synthetic Metals, 17(1987)601-606

8) T. Ohsawa, H. Nishihara, K. Aramaki, S. Takeda and K. Yoshino;
"Preparation and Properties of Poly(p-phenylene), Poly(p-methylphenylene) and Poly(9,10-anthrylene) Films by Using a Composite Electrolyte of $LiAsF_6$ and $NiCl_2[P(allyl)_2Ph]_2$"
Polymer Communications, 28(1987)140-142

9) T. Ohsawa, T. Kabata, O. Kimura and K. Yoshino;
"Polaronic Transition in Electrochemical Polymerized Polyaniline"
Synthetic Metals, 29(1989) E203-E210

10) T. Ohsawa, O. Kimura, M. Onoda and K. Yoshino;
"In-Situ Conductivity, Electoron Spin Resonance and Absorption Spectra Measurements in Polyaniline During Electrochemical Doping"
Japanese Journal Applied Physics, 28(1989) 996-999

11) T. Kabata, O. Kimura, S. Yoneyama and T. Ohsawa;
"Characteristics of Secondary Batteries Usiing Conducting Polymer Prepared by Electrochemical Polymerization"
Progress in Batteries & Solar Cells, 8(1989)191-194

12) T. Ohsawa, H. Nishihara, K. Aramaki and K. Yoshino;
"Automatic Doping of Polyaniline with Organic Electron Acceptors"
Chmistry Letters, (1991)1707-1710

13) T. Ohsawa, S. Yoneyama, T. Kabata, H. Nishihara, K. Aramaki and K. Yoshino;
"Doping Reaction at The Interface between Polyaniline and Solid State Electrolytes"
Synthetic Metals, 43 No. 1&2(1991)3021-3024

14) T. Ohsawa, M. Onoda, S. Morita and K. Yoshino;
"Preparation Glass-Conducting Polymer Composite by Sol-Gel Method and Its Property"
Japanese Journal of Applied Physics, 30 (1991)L1953-L1954

15) T. Ohsawa, O. Kimura, M. Onoda and K. Yoshino;
"An ESR Study of Polyaniline in Nonaqueous Electrolyte"
Synthetic Metals, 47 (1992)151-156

16) T. Shimura, H. Funaki,, H. Nishihara, K. Aramaki, T. Ohsawa and K. Yoshino;
"Electrochemical Synthesis of Soluble Poly(n-alkylphenylene)s"
Chemistry Letters, (1992)457-460

17) 大澤利幸，木村興利，加幡利幸，佐村徹也，吉野勝美
「電気伝導性高分子を用いた固体ペーパ二次電池」
電子情報通信学会論文誌C，　8月掲載予定

(Ⅱ) 研究会発表

1) 大澤利幸，木村興利，加幡利幸，米山祥子，氏家孝二，吉野勝美
「電解重合ポリアニリンの電池特性」
有機エレクトロニクス研究会 OME87-39(1987.12)

2) 木村興利，加幡利幸，米山祥子，大澤利幸，吉野勝美
「電解重合ポリパラフェニレン膜のキャラクタリゼーション」
日本学術振興会 薄膜第 131 委員会 (1988.1)

3) 大澤利幸，加幡利幸，木村興利，小野田光宣，吉野勝美
「ポリアニリンの電気化学的ドーピングの過程」
有機エレクトロニクス研究会 OME88-25(1988.9)

4) 米山祥子，木村興利，加幡利幸，大澤利幸
「ポリエーテル系高分子固体電解質の電気的特性」
エレクトロクロミー研究会 (1988.11)

5) 大澤利幸，木村興利，加幡利幸，吉野正樹，小野田光宣，吉野勝美
「ポリアニリンの電気的特性」
有機エレクトロニクス研究会 OME89-30(1989.9)

6) 大澤利幸，加幡利幸，木村興利，小野田光宣，吉野勝美
「ポリアニリンの電気的，磁気的性質」
有機エレクトロニクス研究会 OME90-24(1990.7)

7) 大澤利幸，加幡利幸，藤井俊茂，木村興利
「導電性高分子／高分子固体電解質積層体の電気化学挙動」
有機エレクトロニクス研究会 OME91-26(1991.9)

(Ⅲ) 国際学会発表

1) T. Ohsawa and K. Yoshino;
"Electrochemical Polymerization of Benzene Utilizing Boron Trifluoride Ether Complex"
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals.
Kyoto, Japan (June, 1986)

2) T. Ohsawa, T. Kabata, O. Kimura and K. Yoshino
"Polaronic Transition in Electrochmically Polymerized Polyaniline"
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals.
Santa Fe, USA (June 26-July 2, 1988)

3) T. Kabata, T. Ohsawa, H. Nishihara, K. Aramaki, and K. Yoshino;
"Electrochemical Properties of Polyaniline"
40th International Society of Electrochemistry Meeting.
Kyoto, Japan (September, 1989)

4) S. Yoneyama, O. Kimura, T. Ohsawa, M. Watanabe and N. Ogata
"Electrochemical Characteristics of the Interface between Conducting Polymer and Solid State Polymer Electrolytes"
7th International Conference Solid State Ionics,
Hakone, Japan (Novenber, 1989)

5) T. Ohsawa, O. Kimura, M. Onoda and K. Yoshino
"Polaron and Bipolaron Formation Studied by ESR Measurement in Polyaniline"
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals.
Tubingen, Germany (August, 1990)

6) T. Ohsawa, T. Kabata and S. Yoneyama and K. Yoshino
"Doping Reaction at The Interface between Polyanilin and Solid State Electrolytes"
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals.
Tubingen, Germany (August, 1990)

(Ⅳ) 学会一般講演

1）大澤利幸，金藤敬一，吉野勝美，犬石嘉雄
「ポリフランの合成と電気化学的性質」
1984年 日本物理学会年大会

2）吉野勝美，大澤利幸，田端宗弘，林重徳，金藤敬一
「ポリピロール、ポリフランの電気化学的性質」
1984年 日本物理学会秋の分科会

3）田端宗弘，大澤利幸，林重徳，金藤敬一，吉野勝美
「ポリピロール、ポリフランの電気化学的性質」
1984年 電気関係学会関西支部連合大会

4）立石正博，西原寛，荒牧国次，大澤利幸，木村興利
「有機ハロゲン化物の電解還元重合法による導電性有機高分子フィルムの合成」
1987年 電気化学協会第54回大会

5）加幡利幸，木村興利，大澤利幸
「アルミニウム電極上への導電性高分子の電解重合」
1988年 電気化学協会第55回大会

6）西原寛，立石正博，荒牧国次，加幡利幸，大澤利幸
「導電性高分子の電気伝導度の電気化学ポテンシャル依存性」
1989年 電気化学協会 第56回大会

7）大澤利幸，吉野勝美
「導電性高分子の電子物性と機能性」
1990年 電気学会全国大会

8）木村興利，加幡利幸，米山祥子，大澤利幸，吉野正樹，増淵文人，谷口圭司
「ポリアニリンシート電極を用いたリチウム二次電池」
1990年 第 31 回電池討論会

9）加幡利幸，木村興利，米山祥子，大澤利幸，佐村徹也
「ポリアニリン／リチウム固体二次電池」
1990年 第 31 回電池討論会

１０）西原寛，志村正，船木宙，荒牧国次，大澤利幸，吉野勝美
「可溶性ポリフェニレン類の合成と性質」
1991年 電気化学秋季大会

１１）木村興利，加幡利幸，藤井俊茂，大澤利幸，松田好晴
「リチウム二次電池用電解液の検討」
1991年 電気化学秋季大会

謝辞

本研究は、大阪大学 工学部 電子工学科 吉野勝美教授の指導によるものである。

1983年より一年間、大阪大学工学部に在籍し、その後今日に至るまで終始懇篤なる指導、鞭撻を与えられた吉野勝美教授に衷心より感謝の意と御礼を申し上げる。

本研究を学位論文にまとめるにあたり指導、高配を賜った大阪大学 工学部 電子工学科 濱口智尋教授、尾浦憲治郎教授 西原浩教授、並びに指導、助言を戴いた大阪大学 工学部 電子工学科 裏克己教授、児玉慎三教授に深厚なる謝意を表する。

本研究の過程で多くの方々に出会い、多くを学ぶことができた。ここに助言、助力、叱咤激励を戴いた九州工業大学 情報工学部 電子情報工学科 金藤敬一教授、姫路工業大学 工学部 電気工学科 小野田光宜助教授、奈良工業高等専門学校 京兼純助教授、慶応義塾大学 理工学部 化学科 西原寛助教授に深く感謝の意を表する。大阪大学での研究活動に際して大阪大学 工学部 電子工学科 大森裕助教授、尾崎雅則助手、河合壯助手、荒木久技官、博士過程学生 森田成紀氏には格別のご協力を戴き、また電子工学科基礎論講座の諸氏には暖かく迎えて戴いた。ここに寄せられた好意を謝する。

導電性高分子研究が実用化レベルの企業研究に結び付けることができたことは、企業の研究者として幸慶の限りである。これも株式会社リコーの関係各位の理解と協力があってのことである。ここに本研究に格別の御理解と御助力を頂いた株式会社リコー 代表取締役副社長 中央研究所長 尾上守夫博士に厚く御礼申し上げる。また、約7年の長きに渡り、社内研究に邁進できたことは職場の上司の理解と協力によるものである。研究活動に多くの労を取って戴き、暖かく見守って下さった氏家孝二博士、井上俊春博士に厚く御礼申し上げる。また、社内における共同研究者であり実験、論文投稿に惜しみない協力と技術的援助を戴いた木村興利氏、加幡利幸氏、木村祥子(旧姓、米山)氏の各氏に、厚く御礼申し上げる。本研究の重要部分である高分子固体電解質の開発及び材料供給に当たっては、三洋化成工業（株）佐村徹也氏に多大なご甚力をいただいた。ここに厚く御礼申し上げる。

本研究を始めるにあたり、大阪大学への派遣留学の労を取って戴いた株式会社リコー沼津事業所勤務当時の上司である大澤外信氏、坂井淳氏 松田努氏 鈴木明氏の各氏に深甚の謝意を表したい。