電解重合法による電気化学活性 ポリマーの合成

A.F. Diaz/J.C. LaCroix, IBM Almaden Research Center

訳＝本田憲治，相模中央化学研究所

1. はじめに

電解重合反応 (electropolymerization) は、電極表面で生起して、電気化学量論的に進行し、生成ポリマーが電気化学的に活性でかつ電気伝導性の高いことが特徴である。電解重合物の多くは通常の化学反応でも合成できるが、それについては P. Kovacic と B. Jones による最近の総説¹⁾を参考にされたい。初期の研究は、ピロールやアニリンの酸化重合体である“ピロールブラック”(1968)および“アニリンブラック”(1969)に関するものであった。これらの物質は不溶性の粉末で、取扱いが困難であったが、電気化学的に活性で電気伝導性の高いことは当時すでに知られていた。このようなポリピロールやポリアニリンが電解重合法により薄膜として得られることが報告されて以来、これらの物質を機能材料として用いようという関心が急速に高まった。本稿では、電解重合反応の機構とその制御因子について先づ述べ、得られた電解重合膜を機能材料として用いるに当たって重要な力学特性改善のための方法として、電気化学的不活性なポリマーとの複合化について記述したい。

2. 電解重合反応はどのように進行するか?

電解重合反応の特徴は、すでに述べたように、反応が電気化学量論的に進行すること、および電極表面への膜の析出が、金属蒸着膜の析出過程に似て、核形成 (nucleation) と相成長 (phase growth) の2段階を経て起こることである^{2),3)}。見かけの化学量論比はモノマーモル当たり2.06~2.5ファラデー程度であり⁴⁾、導電性膜を生成しうる芳香族化合物は比較的低い酸化電位 (2.1 V 以下) を有する。さらに、これらの化合物は親電子置換反応を起こしやすい。生成重合体は直鎖状であると考えられている。例えば、ピロールやチオフェンでは2,5位で、アズレンでは1,3位で連鎖を形成する。連鎖形成部位は、モノマー分子中の最も反応性の高い炭素原子上にある。電解法で生成するポリマーの重合度は、通常、10~1,000程度で^{6),7)}、ポリマーの保有する電荷量 (すなわち酸化状態) はポリマーの種類によって異なる。電解重合反応は、モノマーの酸化反応により始まる。これにつづいて生長過程が起こるには、印加電圧がモノマーの酸化電位より十分に高いことが必要である (図1; a, b)。反応進行に従い、アノード電極表面ではモノマーおよびオリゴマーのラジカルカチオン濃度が増大し、逆に中性分子種の濃度は低下する。その結果、ラジカル同士のカップリングが起こりやすくなる。初期のカップリングは、二つのモノマーラジカルカチオン間で起こり、脱水

Synthesis of Electroactive/Conductive Polymer
Films: Electrooxidation of Heteroaromatic
Compounds

Art F. Diaz IBM Almaden Research Center (650 Harry Road, K46/803 San Jose, California 95120-6099) 電子写真科学技術部グループ主任・理博 (写真左)

昭和35年サンディエゴ州立大化学科卒、40年カルフォルニア大、ロスアンジェルス校博士課程修了。カルフォルニア大サンディエゴ校で博士研究員を経て IBM に入社。専門は電気化学、とくに高分子修飾電極に関し電解重合法を最初に確立。＜趣味＞テニス、音楽

J.C. LaCroix 同上、博士研究員・理博 (写真右)

昭和55年 Ecole Normale Supérieure (パリ) 化学科卒。55年~60年 CNRS において Oliver Kahn 教授のもとでフェロマグネットおよび分子磁性錯体の研究を行なう。60年より IBM。

図 1 電解重合反応の素過程

素を経て二量体を形成する (c)。引きつづいて、二量体の酸化→カップリング→脱水素を経て高重合体へ逐次成長していく (d, e)。このように電解重合は、従来提唱されている ECE 機構と類似の E (CE)_n 機構で進行するものと考えられる⁹⁾。生成ポリマーの酸化とこれにともなう対アニオンの取り込みにより、高分子-アニオン複合体が生成する (f)。重合停止機構は明確ではないが、溶媒中の水分子との反応で連鎖末端が酸化されて停止するのではないかと考えられている (g)。

3. モノマーの構造と重合性の相関

モノマーの重合性並びに重合膜の性質に及ぼす置換基効果は、主に次の 3 つの要因が考えられる：中間ラジカルの安定性、置換基の立体障害、およびモノマーの重合部位。なかでも、重合初期に生成するカチオンラジカルの安定性が最も重要な因子と思われる。中程度の安定性をもつカチオンラジカルが、最も重合しやすい傾向にある。比較的安定なカチオンラジカルの場合には、電極表面から容易に拡散して可溶性生成物となる。一方、不安定な場合には、反応性が高すぎて電極表面近傍にある溶媒あるいはその他の求核試剤と無差別に反応して、重合体の収量および分子量を低下させる。例えば、チオフェンの単量体、二量体および三量体の重合性に差が認められており、単量体から得られるポリマーは電気的および力学的特性に優れているのに対して、二量体および三量体から得られるポリマーは粉末で導電性に劣る。この理由として、二量体および三量体から生成する中間体カチオンラジカルが比較的安定であり、低重合度のポリマーになるためと考

えられている⁹⁾。

アルキル置換基はモノマーの重合性に対しては大きな影響を及ぼさないが、生成膜の性質には重要な効果を与える。例えば、*N*-アルキルピロールの重合膜の場合、アルキル基がメチルからヘキシルに大きくなるにつれて、導電率は 30~100 から $10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と大幅に低下する⁹⁾。最近、Bidan ら¹⁰⁾ は *N*-アルキルピロールの薄膜形成能に及ぼすアルキル基の立体効果について系統的に調べた結果、ヘキシルピロールあるいは 1,3-プロピレン両末端にピロール環が結合したモノマーについて最も良好な結果が得られたと報告している。一方、エチルおよびプロピルピロールについては薄膜形成能はわるく、この結果はおそらく生成ポリマーのコンホメーションに及ぼす置換基の立体効果として理解できる。さらに、生成ポリマーにおける芳香環の平面配向性の乱れは導電率の低下につながる。例えばポリチオフェン、ポリメチルチオフェン、ポリエチルチオフェン膜の導電率はそれぞれ 190, 510, 270 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と報告されており¹¹⁾、この差はポリマー連鎖中の α, α' -カップリングの頻度に対応すると考えられている¹²⁾。すなわちチオフェン環にメチル基を導入すると、重合時の β -カップリングが抑えられるため、より高い構造規則性のポリマーが生成する。逆に、エチル基導入による導電率の低下は、チオフェン環同士の平面配向性に及ぼす立体障害として解釈されている。理論計算上も、重合鎖中の α, β -カップリングが π 電子の非局在性および導電性の低下をひき起こすことが示されている¹³⁾。

表 1 電解重合複合膜に関する報告例

方法	複 合 膜		測定内容*	文献
	電解重合膜	ホストポリマー		
二段階法	ポリピロール	ポリ塩化ビニル	CV, σ , Mech., Therm.	17-20
	〃	ポリビニルアルコール		21
	〃	ナフイオン [®]	CV, CC	22, 24
	〃	粘土	CV, σ	22
	〃	ナフイオン/ ゴアテックス [®] 複合膜	CV, σ	23, 24
	ポリアニリン	PMMA	CV, CC, Therm.	25
一段階法	〃	ポリカーボネート	CV	25
	ポリアニリン	ポリアクリル酸/ PMMA	CV, CC	25
	〃	ポリビニルスルホン酸	CV, CC, Therm.	25
	ポリピロール	ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパン スルホン酸)	σ	26
	〃	ポリメタクリル酸	σ	26
	〃	スルホン化ポリビニル アルコール	σ	26
	〃	ポリスチレンスルホン 酸/ハロゲン化ブタジ エンブロック共重合体	σ , Mech. Therm.	26
	〃	ラテックス	σ , Proc.	27
	ポリメチル チオフェン	PMMA	σ , CV	28

* CV : サイクリックボルタノメトリー, σ : 導電率
Mech. : 力学特性, Therm. : 熱的特性
Proc. : 加工性

4. 電解重合反応に及ぼす諸因子

a) 溶媒効果：多くの電解重合は非プロトン性溶媒中で行なわれている。これは、この反応が電解質の求核反応性に大きく影響されるためである。重合膜の収量および性質は、求核試剤（例えば、ピリジンなど）の添加により低下する⁵⁾。DMF, DMSO, HMPAなどの非プロトン性溶媒中ではプロトン酸を加えて溶媒分子の求核反応性を緩和しない限り、重合膜は得られない⁵⁾。水溶液中においては、支持電解質濃度が低い条件で作られたポリピロールは粉末状で、導電性も低い。高塩濃度では良質のフィルムとして得られている¹⁴⁾。アセトニトリルは一般によく用いられる溶媒であるが、水分の含量が重合速度並びに生成ポリマーの特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。水含量が0.01から0.1 Mに増大すると、重合速度は10から1,000倍に加速される一方、電導率は水含量が1から33%に増えると、100から0.5 S $\cdot$ cm⁻¹に低下した¹⁵⁾。力学特性も水の添加により変化した。チオフェンの重合については、水の添加によりフィルム形成は逆に阻害された。これは電極表面に不動態層が形成されるためと考えられている²⁾。

b) 支持電解質（特にアニオン種の影響）：電解質の選択に当たっては、塩の溶解度、解離度および求核反応性が重要である。従来は、テトラアルキルアンモニウム塩とプロトン酸が一般に使用されてきた。Li⁺, Na⁺, K⁺ 塩は非プロトン性溶媒に難溶なため、支持塩としては良くない。ハライド、水酸イオン、シアノイオン、酢酸イオン、ベンゾエートなどのような求核性の強いアニオン種は重合を阻害し、可溶性の着色生成物を与える⁵⁾。塩の濃度は重要であるが、その効果は複雑なためあまり十分に理解されていない。

c) 電解条件：ピロール水溶液を定電位電解して得られるフィルムの導電率は、印加電圧によって変化した¹⁴⁾。例えば、0.25 M のピロール水溶液に0.6, 0.75, 1.0 V (vs SCE) を印加したとき得られるフィルムの導電率は、それぞれ150, 500, 100 S $\cdot$ cm⁻¹であった。このように、高導電性フィルムを合成するには、印加電圧あるいは電解電流値に最適領域が存在するようである。

d) 温度効果：ピロールを水中あるいはPC中で重合した場合、20 $^{\circ}$ C では生成フィルム導電率が97 S $\cdot$ cm⁻¹であったのに対して、-20 $^{\circ}$ C では300 S $\cdot$ cm⁻¹と高かった。このように、低温で重合したフィルムほど、一般により高い導電率を与えることが報告されている^{14), 16)}。

5. 電解重合膜の力学特性の改善

電解重合膜は一般に自立性ではないため成膜性の良い高分子（以下ホストポリマーという）との複合化に大きな関心がもたれている。このような複合膜を電気化学的に合成する方法として、以下に述べる2通りの方法が報告されている。その1つは、電極をあらかじめホストポリマーにより被覆しておき、その電極上で電解重合するという二段階法である。ホスト膜が電解質に対して十分な透過性があれば、重合はホスト膜と電極の界面で進行する。もう1つの方法として、ヘテロ芳香族モノマーとホストポリマーを含む電解質溶液を重合して、一挙に所望の複合膜を得ようという一段階法がある。重合中に電解重合体とホストポリマーが複合化される。それぞれの具体例は表1にまとめて示した。

二段階法において、ホストポリマーが非イオン性の場合、重合反応は裸の電極上で起こるときに比べ非常に遅くなり、その速度はホスト膜厚に大きく依存する^{17)-20), 24), 25)}。一方、ホストポリマーがイオン性の場合、反応速度は裸電極上でのときと同程度である²²⁾⁻²⁴⁾。このようにして得られた複合膜の電気化学特性は、V-i 曲線の形やピーク位置に若干のちがいが

みられ^{22),25)}、スイッチング速度も一般に遅い。例えば、Pt/ポリアニリン/PMMA 系のスイッチング速度は、Pt/ポリアニリン系に比べ6倍小さかった²⁵⁾。また、その導電率は、ホストポリマーのないものに比べ1桁低かった。しかしながら、複合膜の重要な特徴は、導電層が任意の厚さでホスト層内に作れることにある^{17),19),24),25)}。したがって、あるものは膜全体が均一な導電層をもっており、他のものは片面のみ導電層であったり、さらには導電層/絶縁層/導電層の積層構造を有するなど、膜構造の制御が多様である。

上記の二段階法に対して、一段階法の報告例は少ない。この例としては、ホストポリマーがイオン性で、電解重合ポリマーの対イオンとして取り込まれる場合が一般的である。これらの多くのものは、その電気的性質は元のものより劣るが、力学特性および加工性は大幅に改善される。例えば、Walton ら²⁶⁾ が合成したポリピロール/ポリスチレンスルホン酸/ハロゲン化ブタジエンブロック共重合体複合膜は、導電率が $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、破断伸び率が約400%、熱加工性のある材料である。また、Jasne ら²⁷⁾ はポリピロール/ラテックス系複合体を作り、ポリピロール含量が2-30%で導電率が $0.001 \sim 5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲であることを報告している。このタイプの複合膜の電気化学的性質については詳しくは報告されていないが、おそらく元のポリマーに比べ相当劣るものと考えられる。なぜなら、対アニオンが高分子であるため、膜内の移動度はきわめて小さいと考えられるからである。Garnier ら²⁸⁾ は、最近、ポリ(3-メチルチオフェン)/PMMA 複合膜をニトロベンゼン/ジクロロエタン混合溶媒中で一段階法で合成した。ここで用いられたホストポリマーは非極性でアニオン性基をもっていないにもかかわらず、3-メチルチオフェンの重合とともにホスト膜中に取り込まれることが認められた。得られた複合膜の導電率を測定したところ、電極側の層の導電率が、溶液側の層より10倍も高い非対称導電膜構造を有していることが報告されている。

6. おわりに

電解重合法による導電性材料開発の今後の新しい方向として、前節で述べた“複合膜”の研究がある。この種の研究は未だ始まったばかりであり、各研究者のデータを比較し、整理できる状況ではないので、これまで報告された結果を羅列したに留まる。さらに多くの成果が集積するなかでその重要性が認識されるものと思われる。さらに、電解重合反応そのものについても、さらに深い理解が望まれる。

文 献

- 1) P. Kovacic, M.B. Jones: *Chem. Revs.*, in press.
- 2) A.J. Downard, D. Pletcher: *J. Electroanal. Chem.*, **206**, 147 (1986)
- 3) A.J. Downard, D. Pletcher: *J. Electroanal. Chem.*, **206**, 139 (1986)
- 4) L. Funt, J. Tanner: *Electrochemical Synthesis of Polymers*, in *Technique of Electroorganic Synthesis*, N.L. Weinberg, ed.: Wiley-Interscience, Chapter XI (1975)
- 5) A.F. Diaz, J. Bargon: in "Handbook of Conducting Polymers" T.A. Skotheim, ed., Vol.1 (1986) p.82
- 6) A.F. Diaz, J.I. Crowley, J. Bargon, G.P. Gardini, J.B. Torrance: *J. Electroanal. Chem.*, **121**, 355 (1981)
- 7) A. Nazzari, G.B. Street: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 83 (1984)
- 8) J. Roncali, F. Garnier, M. Lemaire, R. Garreau: *Syn. Metals*, **15**, 323 (1986)
- 9) A.F. Diaz, J. Castillo, K.K. Kanazawa, J.A. Logan, M. Salmon, O. Fajardo: *J. Electroanal. Chem.*, **133**, 237 (1981)
- 10) G. Bidan, M. Guglielmi: *Syn. Metals*, **15**, 49 (1986)
- 11) M. Akisato, S. Tanaka, K. Kaeriyama: *Syn. Metals*, **14**, 279 (1986)
- 12) K. Sanekikawa, T. Yamamoto, A. Yamamoto: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 365 (1982)
- 13) K. Tanaka, T. Shichiri, T. Yamabe: *Syn. Metals*, **14**, 271 (1986)
- 14) M. Satoh, K. Kaneto, K. Yoshino: *Syn. Metals*, **14**, 289 (1986)
- 15) A.F. Diaz, B. Hall: *IBM J. Res. Dev.*, **27**, 342 (1983)
- 16) M. Ogasawara, K. Funahashi, T. Demura, T. Hagiwara, K. Iwata: *Syn. Metals*, **14**, 61 (1986)
- 17) M-A. DePaoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz, J. Bargon: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1015 (1984)
- 18) M-A. DePaoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz, J. Bargon: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1687 (1985)
- 19) O. Niwa, T. Tamamura: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 817 (1984)
- 20) T.T. Wang, S. Tasaka, R.S. Hutton, P.V. Lu: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1343 (1985)
- 21) S.E. Lindey, G.B. Street: *Syn. Metals*, **10**, 67 (1984/85)
- 22) F-R.F. Fan, A.J. Bard: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 301 (1986)
- 23) R.M. Penner, C.R. Martin: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 514 (1985)
- 24) R.M. Penner, C.R. Martin: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 310 (1986)
- 25) A.F. Diaz, J.C. Lacroix: *Proceedings from Symposium on "Electrochemistry of Polymer Layers"*, Makromolekulare Chemie/Macromolecular Symposium, in press.
- 26) N. Bates, M. Cross, R. Lines, D. Walton: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 871 (1985)
- 27) S.J. Jasne, C.K. Chiklis: *Syn. Metals*, **15**, 175 (1986)
- 28) J. Roncali, F. Garnier: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 784 (1986)