電解重合の反応メカニズム

およびベンゼンの反応を中心に述べる^{8)~11)}。

2. 電解重合の2つの反応メカニズム

電解重合は基本的には重合しようとするモノマーを適当な支持電解質を含む電解液に溶解し、電極対、および必要に応じて参照電極を浸漬して電圧をかけることにより行われる。その反応因子には溶媒やモノマー、電解質イオンの種類や濃度などの反応液組成、重合電圧や電流密度、重合温度、電極間距離およびその材質などがあり、これらの因子が複雑に絡まりあって生成する導電性高分子の性質や形態が決まる。電解重合では多くの場合、反応によってモノマーユニット当たり2~2.5個の電子が消費され、うち2個は重合反応に、残りはドーピングに使われる。また、反応液中には重合に使われた電子の数に対応するプロトンが蓄積する。このことから、反応はモノマーからの電子引き抜きによって開始され、発生した芳香族化合物のラジカルカチオンを活性種とするカップリングと脱プロトンが繰り返されて進行するものと予想される。カップリング反応としては図1に示した親電子置換カップリング (Path. 1)、あるいはラジカルカップリング (Path. 2) のいずれかであると考えられるが、今もって完全に解き明かされてはいない。初期には Path. 2 であると説明されたが^{12),13)}、重合の反応因子と高分子生成の関係を検討するとラジカルメカニズムだけでは説明できない挙動も観察され、筆者らは電解重合は Path. 1 で進むと考えている。問題を複雑にしているのは、電解重合が電極近傍の限られた場所で進行する不均一系の反応であり、反応点へのモノマーや電解質イオンの供給を考えなければならないこと、できた導電性高分子が不溶不融で構造解析が難しいことなどである。

佐藤 正春/長谷川 悦雄

Masaharu Satoh/Etsuo Hasegawa

日本電気(株)機能エレクトロニクス研究所

1. はじめに

ピロールやチオフェンなどの芳香族化合物を電気化学的に陽極酸化すると、電極表面上に芳香族化合物の重合体が析出する。これが電解重合法と呼ばれる導電性高分子の合成法である。1979年にこの方法によるポリピロールの合成¹⁾が報告されて以来、多くの研究が行われ、これまでにポリチオフェン²⁾やポリフラン³⁾等の複素5員環をモノマーユニットとするものやポリパラフェニレン⁴⁾、ポリアニリン⁵⁾あるいはそれらの誘導体の合成が報告されている。電解重合を実施すると、ピロールやチオフェンの反応では陽極は電圧をかけた瞬間に鮮やかな青色に着色し、徐々に濃くなって電極面が均一なフィルムで覆われる。時には粉末やフラクタルの形態^{6),7)}での成長が観察されることもある。そこでは電極との電子の授受を伴う芳香族化合物と電解質イオン、それに溶媒が関係するダイナミックな分子の動きがあるはずである。本稿ではこのような電解重合の分子や電子の動き、すなわち反応メカニズムを明らかにする目的で行われた最近の研究について、特に非プロトン性溶媒中のピロール、チオフェン

Reaction Mechanism of Electrochemical Polymerization

佐藤正春 日本電気(株)機能エレクトロニクス研究所(216 川崎市宮前区宮崎4-1-1)主任(写真左)

1981年東農工大工学研究科修士課程修了。同年花王(株)入社、1991年日本電気入社。専門は有機エレクトロニクス。〈趣味〉散歩

長谷川悦雄 同上、研究課長、工博(写真右)

1978年早大大学院博士課程修了。大鵬薬品、早大理工研を経て、1991年日本電気入社。専門は高分子合成、高分子薄膜のエレクトロニクスへの応用。〈趣味〉スポーツ観戦、ドライブ、水泳

図 1 電解重合の反応スキーム

3. ラジカルカチオンの発生と電解質

電解重合では電解によってモノマーが酸化される必要があるため、モノマーよりも高い酸化電位の電解質アニオンと溶媒を選択する必要がある。ただし、この反応の特徴として、図 2 に示すようにモノマーの酸化電位よりも小さな電解質アニオンでも導電性高分子は生成する。この場合、アニオンの酸化が競争的に起こり、電解質アニオンがモノマーに付加する。この競争反応は、電解質とモノマーの濃度にも依存し、低酸化電位の電解質アニオンでもモノマー濃度を上げると導電性高分子生成の電流効果が増加する。これらの結果は電解重合反応の不均一性に由来するものである。

Andrieux ら¹⁴⁾ は微量電極法での検討結果から、電解酸化によって発生するラジカルカチオンの生存時間は、ピロールの場合には 30 μ s であると報告している。ただし、これは温度や溶媒などによって変化すると考えられる。

(溶媒: ベンゾニトリル, 電圧: 4 V, 対極: Ni, ピロール: 1 M, 電解質: 0.1 M)

図 2 電解質アニオンの酸化電位とそのテトラアルキルアンモニウム塩を使用して合成したポリピロールの電流効率

4. 重合に及ぼす溶媒と電解質アニオンの塩基性

電解重合で生成する導電性高分子の性質は、それぞれの反応因子がラジカルカチオンの発生からカップリング、脱プロトンと続く各反応ステップに及ぼす影響を反映している。電解重合では溶媒と電解質アニオンの選択は導電性高分子生成の有無、およびできた導電性高分子の導電率を決める。使用する溶媒の極性は電解質アニオンの解離と、反応中間体であるラジカルカチオンの反応性(安定性)に影響するが、誘電率や双極子モーメント等の溶媒の極性を示す単一の物理パラメーターでは反応による導電性高分子形成の有無は説明できない。電解反応で流れる電流(電流密度)は溶媒の種々の極性パラメーターのうち、Reichardt¹⁵⁾によって提案された経験的パラメーターである RPM

(電圧: 4 V [ピロール], 15 V [チオフェン, ベンゼン], 対極: Ni, 電解質: Bu₄NBF₄ 0.1 M)

図 3 電解反応の溶媒のドナー数と電流効率

(relative polarity measure) 値に依存する。このパラメーターは溶媒中での基準染料の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移のシフトから決められ、電解液系では電解質の解離を示していると考えられる。しかしながら、RPM 値では導電性高分子形成の有無や、その反応効率は整理できない。

導電性高分子の形成は Gutmann¹⁶⁾ によって提案された溶媒の塩基性(親核性)パラメーターであるドナー数で説明できる。図3にピロール、チオフェン、およびベンゼンの反応の溶媒ドナー数と電流効率の関係を示す。電流効率は実際のポリマー生成に使用された電荷量の通電電荷量に対する割合であり、ここでは重合にモノマーユニット当たり2個の電子が消費されるとして、ポリマー生成量とドーパント濃度から計算している。

ピロールのような塩基性の高いモノマーでは実験したすべての溶媒でポリマー形成が認められ、溶媒のドナー数が増大するとラジカルカチオンが安定化されて副反応が抑制される。そのため、電流効率は増大する。図には重合温度の影響も示したが、これも温度によるラジカルカチオンの安定性の違いで説明できる。一方、チオフェンおよびベンゼンでは溶媒の塩基性が大きくなり過ぎると、ある値以上のドナー数で電流効率が突然にゼロとなる。このことは溶媒の塩基性がモノマーのそれよりも小さな場合には導電性高分子が得られるが、モノマーの塩基性を超える溶媒では中間体のラジカルカチオンはモノマーではなく溶液と相互作用し、重合が進まなくなること示している。

また、ベンゼンの電解重合では反応液に CuCl_2 や NiCl_2 を添加するとベンズニトリルなどの塩基性の大きな溶媒でもポリパラフェニレンが生成するようになる¹⁷⁾。その詳細は不明であるが、これらの添加物が反応液系の塩基性に何らかの影響を及ぼしていることも考えられる。

ところで、定電流で電解重合すると単位時間当たりのラジカルカチオンの発生量は一定であるので、カップリング反応としてラジカルカップリングを仮定した場合、反応活性種の濃度はモノマー濃度に無関係に一定となって電流効率は変わらないものと予想される。一方、親電子置換カップリングを仮定すると、モノマー濃度の増大に伴ってラジカルカチオンとモノマーとの反応確率が増すので、電流効率が増大すると考えられる。実際に電流効率に対するモノマー濃度の影響を調べると、ピロール、チオフェン、およびベンゼンのすべての場合にモノマー濃度に伴う電流効率の増大が観察される。図4にベンゼンの定電流電解重合における電流効率のモノマー濃度依存性を示す。ベンゼンはドナー数4以下のニトロベンゼンなどの低塩基性の溶

電解質: $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$, 0.1 M,
電流密度: 10 mA/cm²

(a) 溶媒: ニトロベンゼン (b) ベンズニトリル

図4 ベンゼンの定電流電解反応でのモノマー濃度と電流効率

媒中で重合反応が進み、通常の反応条件ではベンズニトリルのような塩基性でラジカルカチオン安定化の程度が大きな溶媒では生成物は得られない。しかしながら、図の結果からわかるように、3 M を超える極めて大きなモノマー濃度で突然にポリパラフェニレンが高い電流効率で生成するようになる。これは溶媒によって安定化されモノマーと反応しないまま失活していたラジカルカチオンが、極めて大きなモノマー濃度の場合には、モノマーによって溶媒和が破られ、突然に反応確率が増すためであると説明される。このような挙動は Path. 2 では説明できない。

カップリングメカニズムに関し、Wei ら¹⁸⁾ はピチオフェン等の低酸化電位の化合物を添加したチオフェンの電解重合をサイクリックボルタモメトリーを用いて反応速度論的に解析し、その反応速度がモノマー濃度に対して1次、ピチオフェン濃度に対して0.5次であることを報告している。彼らは開始反応をポリマー(ピチオフェン)の酸化、成長反応をラジカルカチオンとモノマーのカップリング、そして停止反応をラジカルカチオンどうしのカップリングとすることで上記結果を無理なく説明した。

5. 導電性に及ぼす溶媒と電解質アニオンの塩基性

電解重合によって共役系が生成するためには、カップリング反応に引き続いて、脱プロトン反応が起こる必要がある。脱プロトン化にはプロトンを引き抜く、あるいは受け取る物質の存在が必須であり、反応系では溶媒や電解質アニオンがこの役割を果たしていると考えられる。したがって、この反応も溶媒と電解質アニオンの塩基性に影響される。図5はパラトルエン

(電解質: 0.1 M, 電圧: 4 V, 対極: Ni)
図 5 各種電解質アニオンで電解重合したポリピロールの導電率の溶媒ドナー数依存性

ホン酸 ($p\text{-TS}^-$), ClO_4^- および BF_4^- を電解質アニオンとして電解重合したポリピロールの導電率と溶媒のドナー数の関係である。アニオンの塩基性パラメーターである pK_a 値をドナー数に換算すると、 $p\text{-TS}^-$ ではその値はおよそ 30 と見積もることができ、ほとんどの溶媒より塩基性が大きくなるため、この系では中間体からの脱プロトン反応はアニオンが担っていると考えられる。このため、溶媒の塩基性によらず共役系の長さは一定で、しかも溶媒に比べて大きいので、より完全な脱プロトンが行われ、どんな溶媒でも高導電性の高分子が得られる。

一方、 ClO_4^- 等では電解質アニオンと溶媒の塩基性は同程度である。この場合、溶媒の方が電解質アニオンよりも多く存在するので、主に溶媒が脱プロトン反応を行う。その結果、塩基性の高い溶媒ほど脱プロトン化を促進するため、導電性は溶媒の塩基性に依存する。

脱プロトン反応の結果、反応液中にはプロトンが蓄積する。電解重合の反応残液を電位差滴定すると通電電荷量に対応した強酸成分が検出される。この強酸成分は反応に伴って増加するが、系の電解質カチオンが少なくなると電解質として作用するようになるため、減少する。このため、電解重合を続けると陰極でプロトンが還元され、水素ガスの発生が観察される。

6. おわりに

以上、電解重合の反応メカニズムという主題で非プロトン性溶媒中での芳香族化合物の重合について、最近の結果を解説し、電解重合反応がモノマー、電解質、そして溶媒の親核性によって理解できることを示

した。ここではふれなかったが、ピロールやアニリンは水溶液系の電解重合でも高導電性のポリマー^{5),19)} が得られる。この場合には非プロトン性溶媒中とは異なる反応メカニズムを提案する必要があると考えられる。

現在、電解重合法は高導電性のフィルムを簡便に得る方法として知られているが、研究の初期にはその重合電圧がそれまでの電気化学の常識を超えた高いものであったため、反応メカニズムの解析は検討に値しないという見解が多かった。しかしながら、導電性高分子の機能性向上を目指して物理、化学、電気・電子等の分野を超えた研究が行われた結果、電解重合反応をカチオン重合やラジカル重合等のこれまでに確立されている高分子合成反応と同じ言葉で説明することが可能になりつつある。ここで紹介した電解重合メカニズムが導電性高分子の研究に役立つことを願っている。

文 献

- 1) A.F. Diaz *et al.*: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1979)
- 2) V.L. Afanas'ev *et al.*: *Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim.*, 1687 (1980)
- 3) T. Ohsawa, K. Yoshino *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L527 (1984)
- 4) M. Satoh, K. Yoshino *et al.*: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1629 (1985)
- 5) A.F. Diaz, J.A. Logan: *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 111 (1980)
- 6) D.S. Maddison, J. Unsworth: *Synth. Met.*, **30**, 47 (1989)
- 7) M. Fujii, K. Yoshino *et al.*: *J. Phys. Condens. Matter*, **2**, 6109 (1990)
- 8) K. Imanishi, M. Satoh *et al.*: *J. Electroanal. Chem.*, **242**, 203 (1988)
- 9) K. Imanishi, M. Satoh *et al.*: *J. Electroanal. Chem.*, **260**, 469 (1989)
- 10) M. Satoh, K. Yoshino *et al.*: *J. Electroanal. Chem.*, **317**, 139 (1991)
- 11) 吉野勝美: 導電性高分子の基礎と応用, アイビーシー (1988)
- 12) A.F. Diaz, J. Bargon in T.A. Skotheim (Ed): *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker (1986)
- 13) A.F. Diaz, J.C. LaCroix: *高分子*, **36**, 278 (1987)
- 14) C.P. Andrieux *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2439 (1990)
- 15) C. Reichardt: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 98 (1979)
- 16) V. Gutmann: *Electrochim. Acta.*, **21**, 140 (1976)
- 17) M. Satoh, K. Yoshino *et al.*: *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 203 (1985)
- 18) Y. Wei *et al.*: *Chem. Mater.*, **2**, 888 (1991)
- 19) M. Satoh, K. Yoshino *et al.*: *Synth. Met.*, **14**, 271 (1986)