ポリアニリンの電気特性に及ぼす有機酸ドーパントの影響

島田恵理子*, 橋 孝二

The Effects of Organic Acid Dopants on the Electric Properties of Polyanilines

Eriko SHIMADA* and Koji TACHIBANA

Received November 10, 1995 ; Accepted December 18, 1995

The electric properties of compressed specimen of polyanilines (PAns), which had been doped with organic acids (chloroacetic acid or dichloroacetic acid), were investigated by comparing with the specimen doped with an inorganic acid (hydrochloric acid). At room temperature, a stronger acid dopant tends to give higher dc-conductivity than weaker acid ones. From the analysis of the temperature dependence of dc-conductivity by the 3 dimensional VRH model, the hopping conduction mode was found to be independent of the kinds of dopant acids. The inductance component of an equivalent circuit for ac-impedance spectra of the specimens was found to be markedly influenced by dopant acid property. This component is explained to give rise to due to the disturbance of local electric field, when the dopants in PAns are rearranged alternatively with the vibrational external electric field.

1 緒 言

ポリアニリン (PAn) はプロトン酸をドーブすることで導電性を発現する高分子として知られている。その導電機構は, PAn 骨格の酸化還元と窒素原子へのプロトンの付加を含むため, 他の非縮退系導電性高分子に比べて複雑である。しかしながら近年の研究¹⁻⁶⁾により, プロトン化による導電機構については, バイポーラロンからポーラロンができ, さらにポーラロニック金属塊が形成するという解釈が最も有力となっている。

このようにして, 主に塩酸または硫酸を使用した場合のプロトン化による PAn の導電機構はかなり明らかになってきた。

PAn のドーピングの際には, プロトンのみならず酸分子全体が取り込まれているので, 異なる酸を用いれば物性にも違いが生ずることが予想される。しかしながら, 酸強度の強い (pK_a が小さい) ドーパントを用いた方が, 同じドーパント濃度における直流導電率が大きいということが経験的に知られている⁷⁾ ほか, 酸の種類による電気的特性への影響についてはほとんど明らかにされていない。

本報ではドーパント酸の種類に注目して, 有機酸をドーブした PAn の直流導電率の温度変化, 光学吸収および交流インピーダンススペクトルを, 塩酸をドーブした場合のものと比較することにより, その電気的特性について検討した。

東京理科大学理学部化学科 (〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3) Department of Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo (Kagurazaka 1-3, Shinjuku-ku, Tokyo 162, Japan)

Key Words : Polyaniline, Organic Acid Dopant, Ac-impedance, Inductance

2 実験方法

2.1 試料片の作製

試料片はこれまでと同様, 以下のように作製した⁸⁻¹⁰⁾。1.0 mol/dm³ アニリンと 2.0 mol/dm³ 塩酸の混合水溶液中で電解酸化重合して得た PAn 粉末を約 0.1 mol/dm³ アンモニア水溶液で脱塩酸処理をし, 乾燥させて未ドーブ PAn とした。この未ドーブ PAn 粉末を 0.01~0.10 mol/dm³ の各種濃度に調製したプロトン酸水溶液にドーピングが平衡に達するまで浸して, ドーパント濃度を調節した。ドーピングが完了した PAn 粉末は濾別して乾燥させた後, 電気的測定用には圧縮ペレットに, 光学吸収測定用には KBr 錠剤にした。また, X 線回折には粉末をそのまま用いた。ドーパント酸には弱酸で多原子分子の有機酸であるクロロ酢酸 CH_2ClCOOH とジクロロ酢酸 CHCl_2COOH を用い (Table 1), 比較のために塩酸 HCl を使用した。

2.2 測定

直流導電率はこれまでと同じく四端子法を採用し⁸⁻¹⁰⁾, 湿度の影響を除くため作製した気密性の試料室 (銅製) の中で, 温度範囲 77~300 K で測定した。交流インピーダンス測定も以前 HCl をドーブした PAn に行なっ

Table 1 Dissociation constants, pK_a , of protonic acids in aqueous solution¹³⁾. (at 25°C)

Protonic acid	pK_a
HCl	-7
CHCl_2COOH	1.48
CH_2ClCOOH	2.85

たときのもの⁹⁾と同様に、圧縮ペレットの両面に導電ペーストで白金線の端子を取り付け、乾燥空气中室温で行なった。酸をドーブした試料片の導電率はいずれも 10^{-6} S/cm 以上であったので、ガードリング電極を取り付けずに測定した^{9,12)}。交流周波数は 0.1 から $1.0 \times 10^5 \text{ Hz}$ 、振幅は 5.0 mV とした。インピーダンス測定には Model 378 electro-chemical impedance system (EG & G Princeton Applied Research) を用いた。光学吸収は $250 \sim 2000 \text{ nm}$ の波長範囲で測定した。

3 結果および考察

3.1 直流導電率および光学吸収スペクトル

室温での直流導電率 σ を Fig. 1 に示す。 pK_a が小さい酸ほど (Table 1) すなわち強い酸ほど、同じドーパント濃度 ($x \text{ mol \%}$) における導電率は高いという傾向が見られた。これまでに我々が得ている熱電能あるいはホール効果の結果¹⁰⁾ から、ドーパント濃度が $30 \text{ mol \%}$ 以下では、どのような酸を用いた場合でもキャリアはホールであることがわかっており、また光学吸収のピーク位置に変化がない¹⁰⁾ (Fig. 2) ことから、異なる酸をドーブしても電子のエネルギー状態に大差は生じない、と判断した。また、X 線回折では大部分がアモルファスであることがわかった (結晶化度 $\sim 15\%$) が、結晶部分の回折パターンは Pouget らの報告⁶⁾ にあったものと酷似しており、斜方晶のような周期性を表していた。回折ピーク位置や強度比が酸の種類あるいは濃度によって変わらないことから、大きい酸による格子の膨張はおこらず、酸の入っている場所は同じであると考えて良いことが分かった。

一定の温度で測定したマクロな四端子法直流導電率の測定では、粒界での伝導やホッピング伝導の区別は出来ない。ホッピング伝導を観測する手段の一つには、 σ の温度依存性を調べることが挙げられる。

Mott の 3 次元の VRH モデル¹¹⁾ によると、 σ と温度 T の間には (1) 式のような関係がある^{5,11)}。

$$\sigma = 2 [9\alpha N_0 / (8\pi k_B T)]^{1/2} \nu_0 \exp [-(T_0/T)^{1/4}] \quad (1)$$

ここで、 α は局在波動関数の減衰距離、 k_B はボルツマン定数、 ν_0 はフォノンの振動数、また N_0 はフェルミ準位における状態密度を表す。 T_0 は局在波動関数の減衰距離の関数であり、(2) 式で与えられる。

$$T_0 = 16 / (k_B N_0 \alpha^3) \quad (2)$$

(1) 式に基づいて、 σ と温度の関係をプロットすると、Fig. 3 および 4 のようにいずれも良い直線が得られ、本研究に用いた試料に対してこのモデルが適用できることが示された。これらの直線の傾き T_0 をドーパント濃度に対してプロットし、酸の種類および濃度による局在状態の違いを調べた (Fig. 5)。比較のために同様に求めて塩酸ドーブの PAn のデータも載せた。

これらを見ると、酸の違いによってホッピング伝導部分への影響は現れないことが分かる。つまり、直流導電率に対する酸の違いによる影響は、ホッピング伝導以外、すなわちキャリアが分子鎖上を移動するときを表れると考えられる。

Fig. 1 Dc-conductivity (σ) at room temperature vs. dopant concentration (x) for PANs doped with protonic acids ($\circ$: HCl, $\square$: CH_2ClCOOH , $\blacktriangle$: CHCl_2COOH).

Fig. 2 Optical absorption spectra of PANs doped with protonic acids in concentration of ca. $17 \text{ mol \%}$.

Fig. 3 $\log(\sigma \times T^{1/2})$ vs. $T^{-1/4}$ for CH_2ClCOOH -doped PANs.

Fig. 4 $\log(\sigma \times T^{1/2})$ vs. $T^{-1/4}$ for CHCl_2COOH -doped PANs.

Fig. 5 T_0 vs. dopant concentration (x) for PAN doped with protonic acids, CH_2ClCOOH , CHCl_2COOH , and HCl .

3.2 交流インピーダンス

クロロ酢酸, およびジクロロ酢酸をドーパした PAN 試料片の交流インピーダンススペクトルの一例を Fig. 6 および 7 に示す (×印が実験値). Fig. 8 は塩酸ドーパのものである. 濃度が増すにつれゆがんだ半円状のスペクトルが小さくなりつつシフトし, インピーダンススペクトルは小さくなる. この傾向は, ドーパント濃度が比較的小さいときは有機酸を用いても同様に見られた. 有機酸を用いた場合に塩酸の場合と異なるのは, 高周波側の虚軸の値が負になり, さらに高周波側で弧を描く特徴的な軌跡を示すようになる点である (Fig. 6, 7). 考えられる電気的回路で, インピーダンススペクトルの虚軸を負の値にまで小さくするようなものは, インダクタンス成分だけである.

我々は以前に塩酸ドーパの PAN のインピーダンスを測定し, 且つそのシミュレーションを行なった⁹⁾. その際に, 試料と電極との界面および試料中の粒界のインピーダンスを試料片の SEM 表面・断面写真をもとに分離し, 試料に固有な (inherent) インピーダンスをドーパン

Fig. 6 Complex impedance plane plots of PAN doped with CH_2ClCOOH and simulated result ($x=17$ mol %).

Fig. 7 Complex impedance plane plots of PAN doped with CHCl_2COOH and simulated result ($x=16$ mol %).

Fig. 8 Complex impedance plane plots of PAN doped with HCl. Value of x ; (A) 9.2, (B) 17.0, (C) 29.0 mol % or above.

ト濃度と関連させた等価回路モデルを提案した⁹⁾ (Fig. 9 および Fig. 10 A). これは、未ドーピングの状態でのキャリアの導電パスに、ドーピングに伴って発生した新しいパスが増殖してゆくという概念に基づき構成されている。Fig. 10 A は Fig. 9 を簡単にしたものであり、 R はキャリアが分子鎖上 (または金属領域) を移動しているとき、 C_o , r_o または C_n , r_n の並列回路部分は分子鎖間 (または局在単位間) を移動するときのインピーダンスにそれぞれ対応している。ここで添字 o , n はそれぞれ original, new を意味する。

この回路モデルの拡張として、有機酸をドーピングした試料について、インダクタンスを組み込んだ等価回路を検討した (Fig. 10 B, C). キャリアがどこでインダクタンスの影響を受けるかで大別すると、分子鎖上 (または金属領域) を移動するとき (Fig. 10 B) と分子鎖間 (または局在単位間) を移動するとき (Fig. 10 C) となる。

本測定に用いた最も高い周波数の 1.0×10^5 Hz が、試料に対して充分高周波数であるという仮定のもとで、これらの回路のインピーダンスを計算してみると、前述のようなスペクトルの高周波側での特徴を示すものは、Fig. 10 の中で B-a しかないことが分かった。塩酸ドーピングの場合と同様な方法⁹⁾ で、シミュレーションした結果の一部を、前出の Fig. 6 および 7 に○印で示した。

この回路の物理的な意味は、剛直な PAN 鎖の間に入っているドーパント酸の双極子モーメントが、振動電場に応答して再配列する際に、局所的な電場の向きが変わることに符合していると考えた。局所的な電場の乱れは、ドーパントの動き易さと双極子モーメントの大きさで見積もることができるとし、ドーパントの分子量 (M) に分子の長さ (L) を乗じたものをその動き易さの目安に、またこれに永久双極子モーメントの大きさ (μ) を乗じたものを局所的な電場の乱れ易さの目安 (ILED; index of localized electric disturbance と呼ぶことにする) として概算し、Table 2 に示した。Fig. 11 は、それぞ

Fig. 9 A circuit model of conductivity propagation mode of PAN with doping HCl. Upper: total equivalent circuit of the inherent part. Lower: propagation model of new paths related to dopant concentration x . Subscripts o , n , and u mean original, new, and unit, respectively.

れの試料片 ($x \approx 17$ mol%) のインピーダンスのシミュレーションに用いたインダクタンスの値を、ILED に対してとったものである。インダクタンスと ILED との間に良い相関が見られることから、本実験に用いたドーパントについては、インダクタンスが PAN 中のドーパントの電気的な動きを表していると解釈出来る。

この等価回路でインピーダンススペクトルをシミュレーションすると、ドーパントの濃度が高くなるにつれてインダクタンスの値が小さくなっていくが、これはドーパント酸の濃度が高くなると、双極子間の相互作用が増加して動きづらくなるためであろう。

ドーパントの大きさと双極子モーメントの組み合わせによっては、インダクタンス成分のさらに大きい PAN 試料片を作製することも可能であると思われる。

Fig. 10 Equivalent circuit models of inherent part not containing inductance component (A), and containing inductance component (B, C). Difference in physical meaning between (B) and (C) is given in the text.

Table 2 Physicochemical properties of dopant acids.

Protonic acid	Molecular weight(M)	Molecular length(L) *	Dipole moment(μ) ** (ML μ)	ILDE
HCl	36.5	1.3 Å	1.1 D	52
CH ₂ ClCOOH	94.5	4.5	2.1	893
CHCl ₂ COOH	128.9	4.5	1.8	1044

* Calculated on a molecular model.
** Calculated from values of group moment¹⁴⁾.

Fig. 11 Plot of inductance value and index of localized electric disturbance (ILED). $x \approx 17\text{mol}\%$

4 結 論

PAnにドーブするプロトン酸として、有機酸（クロロ酢酸、ジクロロ酢酸）を用いることによって現れる電気的特性について、塩酸ドーブの場合のものと比較・検討した。直流導電率に対しては、酸強度が強いほどすなわちpKaが小さいほど大きい導電率が得られる傾向があるが、この違いにはホッピング伝導部分は関与していないことが、VRHモデルを使って明らかにされた。交流インピーダンス測定により、特に有機酸をドーブした場合にはインダクタンス成分が加わることが分かった。その等価回路の物理的な意味は、剛直なポリマー鎖の間に入った有機酸が振動電場に応答して再配列しようとする際に、局所的な電場の乱れが起こることに対応している。

最後に、低温測定にあたって貴重な提言と援助をいただいた東京理科大学理学部物理学科講師 小池茂年氏に感謝致します。

文 献

1) F. Zuo, M. Angelopoulos, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, *Phys. Rev. B*, **36**, 3475 (1987).

- 2) A.J. Epstein, J.M. Ginder, F. Zuo, R.W. Bigelow, H.S. Woo, D.B. Tanner, A.F. Richter, W.S. Huang and A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **18**, 303 (1987).
- 3) J.M. Ginder, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, *Solid State Commun.*, **63**, 97 (1987).
- 4) S. Stafström, J.L. Brédas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang and A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1464 (1987).
- 5) F. Zuo, M. Angelopoulos, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, *Phys. Rev. B*, **39**, 3570 (1989).
- 6) J.P. Pouget, M.E. Józefowicz, A.J. Epstein, X. Tang and A.G. MacDiarmid, *Macromolecules*, **24**, 779 (1991).
- 7) 大谷 彰, 近畿化学協会エレクトロニクス部会第 23 回研究会, 研究会資料, pp.15-22 (1992).
- 8) E. Shimada and K. Tachibana, *Denki Kagaku*, **62**, 518 (1994).
- 9) E. Shimada and K. Tachibana, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4078 (1995), in press.
- 10) E. Shimada and K. Tachibana, submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*
- 11) N. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials*, Oxford University Press (1987). (訳: 小島忠宣, 小島和子, 非晶質材料の電気伝導, 現代工学社, pp.28-30 (1988)).
- 12) 中戸義禮, 実験化学講座第 4 版, 第 9 巻 (日本化学会編), 丸善, pp.163-165 (1991).
- 13) *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Inc., Florida, 1979) 59 th ed., D-202.
- 14) 化学便覧編集委員会, 化学便覧基礎編Ⅱ, 改訂 2 版, (日本化学会編), 丸善, pp.1404-1407 (1975).