自己ドーブポリアニリンの電気伝導率の熱処理による変化

Effect of Treatment Temperature on Electrical Conductivity of Self-Doped Polyaniline

椎木 弘^{a)}・小川章広^{a)}・中山雅晴^{a)}・小倉興太郎^{*a)}

Hiroshi SHIGI, Akihiro OGAWA, Masaharu NAKAYAMA, and Kotaro OGURA

(Received November 22, 1997; Accepted May 29, 1998)

Thermal and electrical properties of self-doped polyaniline (PAn) having carboxyl group have been investigated. Thermogravimetry-mass spectrometric (TG-MS) results demonstrated that the carboxyl substituent decomposes in the temperature range between 100 and 350°C, followed by the decomposition of the polymer backbone above 350°C. The substituent was suggested to be in the form of -COO^- and -COOH from the FT-IR measurements. The existence of the negative carboxyl group resulted from the interaction with the positively charged PAn chain. The thermal decomposition of carboxyl group at 150°C and below did not affect the conductivity of the polymer, but it dropped considerably in the decomposition on temperature above 150°C. This observation indicates that the decarboxylation of the -COOH substituent, which is not associated with the dopant anion, proceeds more readily than that of the -COO^- substituent.

1. 緒 言

ポリアニリンは電荷移動ドーピングだけでなく、プロトン化レベルの変化によっても電気的性質を可逆的に制御できる導電性ポリマーであり、その特異な性質に基づいて、二次電池、エレクトロクロミック材料、センサーなどへの応用が提案されてきた。プロトン化レベルの変化による導電性の変化は反応式 [1] に基づく。すなわち、中間的な酸化状態のポリアニリンの塩基構造、いわゆるエメラルジン塩基は塩酸あるいは硫酸などの外部プロトン酸ドーパントにより導電化され(エメラルジン塩)、逆にアンモニアなどの塩基性雰囲気下では絶縁体になる。しかし、このことはポリアニリンの電気的性質が周囲の pH に依存することを意味しており、多くの溶媒に不溶である点とともに、その応用性に制限を与える要因にもなっている。この問題を克服するために、Yue と Epstein はポリアニリンのアニリンの α -位にスルホン酸基を導入することによって最初のプロトン酸自己ドーブ型の可溶性導電性ポリマーを合成し、その電気伝導率 ($\sim 0.1 \text{ S cm}^{-1}$) が広範囲にわたって pH に依存しないことを見いだした¹⁾。同様に、ポリアントラニル酸(PANA)は α -位にカルボキシル基を有する自己ドーブ型導電性ポリマーであるが[2]、対応するモノマー(アントラニル酸)をポリアニリンと同様の方法で重合することにより容易に合成できるという点で有利である²⁾。

外部プロトン酸ドーブ型の導電性ポリマーの場合、その電気伝導率の加熱に対する性質はプロトン酸の熱特性に依

存するが、ポリマー自身はかなり高温(約 350°C)まで安定である³⁾。一方、ポリアントラニル酸の場合はドーパントがポリマーの一部になっており、その脱離はポリマーの分解をひき起こすため⁴⁾、外部ドーブ型導電性ポリマーに比べ複雑な熱特性を有し、電気的性質に大きな影響を与えることが予想される。

本研究では、プロトン酸自己ドーブ型導電性ポリマーの構造および電気的性質の熱処理による影響を調べることが目的とした。熱処理したポリアントラニル酸の構造変化をフーリエ変換赤外分光(FT-IR)法により解析するとともに、分解化学種を熱分解-質量分析(TG-MS)法を用いて昇温下でオンライン追跡し、電気伝導率との関係を考察した。

2. 実 験

2.1 試料

ポリアントラニル酸(PANA)は、アントラニル酸モノマー(和光純薬工業(株)製) 0.05 M を含む 0.1 M H_2SO_4 水溶液に酸化剤として 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (和光純薬工業(株)製)を混合し、室温で 48 時間化学重合することにより得た。ろ過後、蒸留水で十分に洗浄し、真空乾燥することに

A^- ; anion

[1]

[2]

*a) 山口大学工学部応用化学工学科 (〒755-8611 宇部市常盤台 2557)

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yamaguchi University (2557 Tokiwadai, Ube 755-8611, Japan)

Fig. 1. FT-IR spectra for the PANA powder treated at different temperatures: (a) room temperature, (b) 150, (c) 200, and (d) 250°C.

よって PANA 粉末試料とした。

2.2 電気伝導率測定

PANA 粉末を室温から 300°C の所定の温度に 2 時間保持することによって熱処理した後、ジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解し、PANA の DMSO 溶液を得た。これを白金くし型電極⁵⁾にキャストし、真空乾燥により DMSO 溶媒を除去した。白金くし型電極は、塩化マグネシウム六水和物の飽和水溶液の水蒸気圧により湿度 33% RH⁶⁾に調整した恒温恒湿測定セル中に設置した。リード線を外部のポテンシオスタット/ガルバノスタット (HA 501G, 北斗電工(株)製)に接続し、直流二端子法により電気伝導率を測定した。

2.3 赤外分光測定および熱分解-質量分析測定

所定の温度に 2 時間保持した PANA 粉末試料と臭化カリウム粉末を混合してペレットにし、FTIR 装置 (FTIR-8100M, (株)島津製作所製)を用いて透過吸収スペクトルを測定した。分解能 8 cm⁻¹で 100 回の積算処理を行った。

TG-MS 測定装置 (MS-TG/DTA220, 日本電子(株)製)を用いて、PANA 粉末試料の熱重量曲線を測定すると共に分解化学種のキャラクタリゼーションを行った。測定はヘリウムガス雰囲気下、室温 (25°C) から 600°C まで昇温速度 5°C min⁻¹で行った。

3. 結果と考察

PANA 粉末を室温から 250°C までの各温度で 2 時間保持することによって熱処理した試料の FTIR スペクトルを Fig. 1 に示す。室温でのスペクトルに見られる 1690, 1450 cm⁻¹ の吸収は、それぞれ、C=O 伸縮、C-O 伸縮振動に帰属することができ、-COOH が存在することを示す。また、1570, 1380 cm⁻¹ の吸収は解離型 -COO⁻ の対称ならびに非対称振動モードに帰属される⁷⁾。よって、PANA の置換カルボキシル基が二つの状態で存在することが示唆される。一方、1600, 1500, 1250 cm⁻¹ のピークは化学的に合成したエメラルジン塩基構造のポリアニリン

Fig. 2. Electrical conductivities and FT-IR spectra of the PANA treated at different temperatures.

Fig. 3. TG curve of PANA. Temperature was changed from 25 to 600°C at the programmed heating rate of 5°C min⁻¹.

のスペクトルと同様であった⁸⁾。1600, 1500 cm⁻¹ のピークはポリマー主鎖のキノン、ベンゼンユニットの環伸縮振動にそれぞれ帰属され、1250 cm⁻¹ のブロードな吸収は環境の異なる CN 伸縮振動の寄与である。前出の 2 種のカルボキシル基による 4 本の吸収はいずれも 150°C から、高温になるほど小さくなっており、PANA の側鎖が分解していることが推察される。250°C ではほぼポリマー主鎖のみに起因したスペクトルになった。

各試料の電気伝導率を処理温度に対してプロットすると Fig. 2 のようになった。室温から 150°C の間の値はほぼ同じ導電領域 (~10⁻² S cm⁻¹) であり、FTIR スペクトルから PANA が自己ドーブ構造を形成していることが示唆される。しかしながら、150°C より高温になると、温度が上昇するにつれ電気伝導率は減少し、300°C では ~10⁻⁵ S cm⁻¹ まで絶縁化した。この値は弱酸性領域中で平衡に達したエメラルジン塩基に対して報告されている値とほぼ同等である⁹⁾。したがって、150°C より高温では PANA の自己ドーブ構造が壊れることによって PANA の電気伝導性が低下し、最終的に絶縁性のエメラルジン塩基型のポリア

Fig. 4. TG-MS spectra of PANA at different temperatures: (a) 85, (b) 200, and (c) 500°C.

ニリンに変化すると考えられる。ここで、Fig. 1 では 150°C でカルボキシル基の熱分解による PANA の構造変化が観察されたのに対して、Fig. 2 の電気伝導率は同じ温度でほとんど変化していないことがわかる。この点を含め、さらに詳細に PANA の熱特性を検討するために、TG-MS 測定を行い、熱分解化学種のオンライン追跡を行った。

Fig. 3 に PANA の TG 曲線を示す。曲線は主に三つの減少ステップからなり、最初は室温から 130°C 付近まで緩やかに減少し（ステップ I）、次に 130°C から 350°C まで 30.1% の減量が観察され（ステップ II）、さらに、350°C より高温で緩やかに分解した（ステップ III）。各ステップの a~c 点で得られたマススペクトルは Fig. 4 のとおりである。Fig. 4a において m/z 18 は H_2O に帰属され、ステップ I では PANA に吸着した水分が徐々に脱離し、沸点以上で完全に消失したと考えられる。スペクトル b も一つの分解化学種によるもので、 m/z 44 は CO_2 に対応する。Fig. 1 においてカルボキシル基の減少が見られた温度領域と良く一致していることから、このシグナルは PANA のアニリンのカルボキシル置換基が分解脱離した結果と理解される。カルボキシル基の分解による CO_2 の生成は 350°C 付近まで続いた。スペクトル c では幅広い m/z 範囲に多数のシグナルが観察され、ステップ III ではステップ II のカルボキシル基の脱離に引き続き、PANA 主鎖が分解したと考えられる。この分解開始温度はポリアニリンの TG 測定において報告されている値と一致した³⁾。

PANA 中のカルボキシル基の分解脱離挙動に注目し、 m/z 44 の MS クロマトグラムを温度の関数として示した (Fig. 5)。Fig. 3 のステップ II と同様にピークは 100°C を超えたあたりから変化し、200°C まで増大した。200°C 以上での減少は残存するカルボキシル基そのものが減少したためと考えられる。ピーク強度が温度とともに増大する過程において、170°C 付近で顕著なショルダーが観察された。これはカルボキシル基から CO_2 への分解が 2 段階で

Fig. 5. MS chromatogram for m/z 44 attributable to CO_2 and electrical conductivities from room temperature to 280°C.

Scheme 1.

起こることを意味しており、カルボキシル基が 2 種類の状態で存在することが示唆される。この結果は前出の FTIR の結果と同じであり、一つが $-\text{COOH}$ として、もう一つが $-\text{COO}^-$ として存在する。つまり、前者がフリーな置換基として存在し、後者が主鎖の正電荷と相互作用することによって自己ドーピング構造を形成しているものに対応すると考えられる。これは、電気伝導率測定の結果からも支持される。

すでに述べたように、PANA の電気伝導率は室温と 150°C とではほぼ同じであるのに対し、200°C 以上では温度が上昇するのに伴って減少した。このことは、150°C 付近で分解するカルボキシル基がポリマーの電気伝導率に寄与していないことを意味している。したがって、Scheme 1 に示すように、PANA の加熱過程において、置換カルボキシル基のうち、フリーな状態で存在するもの ($-\text{COOH}$) が先に分解し ($\leq$ 約 170°C)、170°C より高温で自己ドーピング構造を形成しているもの ($-\text{COO}^-$)、すなわちドーパントとして寄与しているものが徐々に分解すると考えられる。

4. 結 論

PANA の TG 曲線は、室温から 130°C 付近、130~350°C、350°C 以上の三つの減少ステップからなっており、それぞれ、吸着した水分の脱離、置換カルボキシル基の脱

離, PANA 主鎖の分解に起因する。FTIR スペクトルよりカルボキシル基は二つの状態, すなわち, $-\text{COOH}$ と $-\text{COO}^-$ として存在することが明らかになった。前者はドーパントとして寄与しないフリーのカルボキシル基, 後者は主鎖との間にドーピング構造を形成しているものに対応する。 m/z 44 のフラグメントピークの強度曲線においても 2 種類のカルボキシル基の存在が確認され, 電気伝導率測定の結果との比較により, ドーピングに関与していないフリーのカルボキシル基の方が 170°C 以下でより容易に脱離することがわかった。

文 献

- 1) J. Yue and A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2800 (1990).
- 2) H. S. O. Chan, S. C. Ng, W. S. Sim, K. L. Tan, and B. T. G. Tan, *Macromolecules*, **25**, 6029 (1992).
- 3) H. S. O. Chan, S. C. Ng, S. H. Seow, W. S. Sim, and T. G. A. Hor, *J. Thermal. Anal.*, **39**, 177 (1993).
- 4) N. Toshima, H. Yan, Y. Gotoh, and M. Ishiwatari, *Chem. Lett.*, 2229 (1994).
- 5) K. Ogura, H. Shiigi, and M. Nakayama, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2925, (1996).
- 6) Japanese Industrial Standard, JIS Z8806 Z6 (1981).
- 7) L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules," 3rd Ed., Chapman and Hall, London (1975), p. 183.
- 8) I. Harada, Y. Furukawa, and F. Ueda, *Synth. Met.*, **29**, E 303 (1989).
- 9) J. -C. Chiang and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **13**, 193 (1986).

Keywords: Self-doping, Poly(anthranilic acid), TG-MS, FT-IR, Electrical conductivity, Carboxyl group