論文特集「表面・界面の機能化」

(日本化学会誌, 1985, (6), p. 1124~1130)

© 1985 The Chemical Society of Japan

アニリン誘導体の電解酸化により作製した重合膜被覆電極

(1984年9月29日受理)

矢野 潤・木谷 皓・Rafael E. VASQUEZ・佐々木和夫*

ポリアニリン電極とは異なる機能をもつ重合膜被覆電極の作製を目的として、アニリン誘導体の硫酸水溶液中での電解酸化による重合膜の生成およびその性質について検討した。用いた 14 種類のアニリン誘導体の酸化生成物は、大別して以下の四つのグループに分類可能であった。(1) 重合体自身がレドックス活性である皮膜の形成 (*o*-フェニレンジアミンなど)、(2) 重合体自身のレドックス波は観測されないが、溶液中のレドックス種には応答する皮膜の形成 (*N,N*-ジメチルアニリン)、(3) 電極上に皮膜を形成しない重合体の生成 (*m*-アミノベンゼンスルホン酸など)、(4) 重合体自身あるいは溶存種に対してもいずれもレドックス不活性な皮膜の形成 (*o*-クロロアニリンなど)。(1)、(2)のグループの生成物については電気伝導度、吸収スペクトル、使用可能な pH 領域などの基礎的性質を測定した。ポリ(*N,N*-ジメチルアニリン)あるいはポリ(*o*-フェニレンジアミン)を被覆した電極はいくつかの点でポリアニリン電極には見られない興味ある特性を示した。

1 緒 言

伝導性高分子であるポリアニリンは、アニリンを酸性水溶液中で電解酸化することにより、電極基板上にフィルム状あるいは粉末状の重合物として得られる¹⁾⁶⁾。ポリアニリン自身電気化学的に活性であり、酸性水溶液中においてレドックス波を与え、それとともなって明瞭な色変化を示す。また溶存レドックス種に対しては、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の電極反応の可逆性が向上すること²⁾やレドックス種の電位に依存して選択的な応答を示すことが報告されている³⁾。このような種々の興味ある性質を示すことから、ポリアニリンを被覆した電極は新しい機能性材料として注目され、光電池における半導体電極の安定化⁴⁾、二酸化炭素の光還元触媒効果⁴⁾およびエレクトロクロミックディスプレイへの応用⁵⁾などが検討されている。著者らもこれまでポリアニリンの基礎的性質や電気化学的挙動⁶⁾および二次電池の活物質への応用⁷⁾について検討してきた。

このように電極表面をポリアニリンで被覆することにより種々の機能をもたせることができるが、さらに重合体の性質を任意に変えたり、あるいはこれまでにない新しい機能をもたせることが重要である。アニリンのかわりにアニリン誘導体を用いても同様に重合体が生成するならば、ポリアニリンに比較して有用な重合体皮膜が得られると期待される。たとえば色の異なる重合体を得られれば表示素子として色の選択が可能であるし、膜自身のレドックス反応の電位が正側に移行すれば、電池として用いた場合に出力電圧が増大する。さらにスルホン基などの置換基を用いることによりイオン交換能などの新しい性質をもたせることや、新しい有機半導体が生成することも期待される。

本報では、アニリンの窒素原子あるいは芳香環のオルト、メタ、パラの各位に置換基をもつアニリン誘導体を選び、電解酸化による重合体の生成および得られた重合体被覆電極の性質について検討した。なお本研究で用いた 14 種類のアニリン誘導体のうち、*N*-メチルアニリンおよび *o*-フェニレンジアミンについては電解重合生成物自身のレドックス応答の有無についてのみ報告があるが⁸⁾、同一実験条件下での挙動を系統的に比較するため、および生成物の性質を知るために、この 2 種の誘導体も研究の対象としてさらにくわしく検討した。

2 実 験

アニリン誘導体は市販品をそのまま使用し、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のアニリン誘導体を含む $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸中での電位走査 ($0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$) のくり返しにより電解酸化を行なって重合させた。電位走査範囲の下限は -0.2 V とし、上限は 1.0 V に設定した。電解酸化を行なったあとの電極をとりだして水洗し、モノマーを含まない $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸中でのボルタンモグラムを測定して重合

- 広島大学工学部応用化学講座, 724 東広島市西条町下見
- 1) A. F. Diaz, J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 111(1980).
 - 2) R. Noufi, A. J. Nojik, J. White, L. F. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2261(1982).
 - 3) N. Oyama, Y. Ohnuki, K. Chiba, T. Osaka, *Chem. Lett.*, **1983**, 1759.
 - 4) B. Aurian-Blajeni, I. Taniguchi, J. O'M. Bockris, *J. Electroanal. Chem.*, **149**, 291(1983).
 - 5) T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *ibid.*, **161**, 419(1984).
 - 6) A. Kitani, J. Izumi, J. Yano, Y. Hiromoto, K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2254(1984).
 - 7) 木谷 皓, 賀屋雅詔, 佐々木和夫, 第 24 回電池討論会講演要旨集, p. 197(1983).

8) 大坂武男, 小山 昇, 電気化学, **52**, 55(1984).

Fig. 1 Cyclic voltammogram of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ *N*-methylaniline in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulfuric acid on the platinum electrode at $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

Numbers indicate the number of potential cycle

体自身のレドックス活性の有無を検討し、さらに $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムを含む $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸中でボルタンモグラムから溶存レドックス種に対する応答を検討した。

動作極には主として白金線 ($\phi=1 \text{ mm}$, $l=1 \text{ cm}$) を、対極には白金線を、参照電極には飽和甘コウ電極 (SCE) を用いた。また一部の測定においては動作極としてガラス質カーボン電極 (東海電極, GC 20, $\phi=3 \text{ mm}$, 以下 GC 電極と略記する) を用い、前処理として、pH 3.0 のマッキルベン緩衝液中で 1.46 V , 30 分電解酸化を行なった。重合体自身がレドックス活性であった化合物については、酸化スズ(N)の透明電極上に重合膜を形成させ、吸収スペクトルを測定した。また、重合体が多量に得られる場合には、白金板 ($2 \times 2 \text{ cm}$) 上に定電位酸化により析出させた重合体を乾燥後ペレット状に加圧成型し、直流四探針法で電気伝導度を測定した⁹⁾。なお測定はすべて室温で行なった。

3 結果および考察

3.1 アニリン誘導体の電気化学的挙動

本研究においては、*N*-置換アニリン誘導体として *N*-メチルアニリンおよび *N,N*-ジメチルアニリンを、核置換誘導体として、クロロ基、アミノ基、ヒドロキシル基およびスルホ基をそれぞれオルト、メタ、パラ位に導入した化合物を対象とした。用いた 14 種のアニリン誘導体の $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸中での陽極酸化の挙動は、大別して四つのグループに分類可能であった。以下に代表的な化合物を選んでその電気化学的挙動を述べる。

図 1 に *N*-メチルアニリンのボルタンモグラムを示す。最初の電位走査で $+0.8 \text{ V}$ に酸化電流が大きく流れるが、電位走査をくり返すうちに減少し、それにかわり酸化側 ($+0.5 \text{ V}$) と還元側 ($+0.3 \text{ V}$) にピークを有するレドックス波がしだいに増大する。走査のくり返しにともない電極上に酸化側で深緑色、還元側で淡黄色の明瞭な色変化をみせるフィルムの形成が認められる。この調製溶液から電極をとりだし、十分水洗したのち *N*-メチルアニリ

Fig. 2 a : Cyclic voltammogram of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ *N,N*-dimethylaniline on the platinum electrode

Numerical figures indicate the number of potential cycle

b : Cyclic voltammogram of $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ potassium hexacyanoferrate(Ⅲ) on poly(*N,N*-dimethylaniline) electrode

Fig. 3 Cyclic voltammogram of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ *m*-aminobenzenesulfonic acid in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulfuric acid (60th cycle, dotted line)

Full line was obtained after transferring the electrode to $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulfuric acid solution

Sweep rate : $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

ンを含まない $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸水溶液に移して測定したボルタンモグラムもほぼ同じ波形になる。これらの挙動は、ボルタンモグラムの形状は異なるものの基本的にはアニリンを用いた場合と同じである。

N,N-ジメチルアニリンのボルタンモグラムを図 2 a に示す。最初の電位走査で酸化電流が $+0.8 \text{ V}$ 付近で大きく流れ、動作極上に黄色粉状のものが析出し始める。そのあとの数回の電位走査で、 0.4 V 付近に還元ピークが現われるがしだいに減少し、300 サイクルくらいから深緑色状のフィルムが極に付着してくるが、酸化還元の電流ピークは観測されない。600 サイクル後の電極をとりだし、*N,N*-ジメチルアニリンを含まない $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸水溶液中で測定したボルタンモグラムも同様にフィルム自身の

9) L. J. van der Pauw, *Philips Res. Repts.*, **13**, 1(1958).

Fig. 4 Cyclic voltammogram of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ *o*-chloroaniline in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulfuric acid

Numbers indicate the number of potential cycle
Full line (10th cycle) also indicates cyclic voltammogram of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ on the poly(*o*-chloroaniline) electrode. Sweep rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

レドックスピークは観測されないが、溶液中に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-14-}$ のレドックス系を共存させた場合には、そのレドックスピークが観測された。(図 2b) ピーク電流密度は被覆していない白金電極と同じであるが、ピーク電位の差から評価できるレドックス反応の可逆性は、ポリアニリン被覆電極の場合と同様²⁾、白金電極に比較して向上した。

m-アミノベンゼンスルホン酸のボルタンモグラムの図 3 に示す。最初 0.9 V 付近に大きく酸化電流が流れ、走査をくり返すとレドックスピークが現われる。最初紫色の生成物が電極上に生成するが、電極上には付着せずバルク中へ拡散していく。サイクルをくり返しても電極上にフィルム形成は認められず、硫酸水溶液中に移し測定したボルタンモグラムは白金そのものとはほぼ同じ

波形を示した。白金板 ($2 \times 2 \text{ cm}$) を用いて 1.0 V で定電位電解を行なった場合も、粉末状の沈殿物は得られず溶液が深紫色に着色したのみであった。このように *m*-アミノベンゼンスルホン酸の場合には、レドックス応答のある生成物が得られるものの可溶性であり、膜状あるいは粉末状の重合体としては得られなかった。

図 4 に *o*-クロロアニリンのボルタンモグラムを示す。1 回目の電位走査では、*o*-クロロアニリンの酸化ピークのみ観測され、還元ピークは観測されない。数回の電位走査により酸化・還元いずれの電流もみられなくなる。60 回、走査をくり返した後の電極をとりだし、 $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムを含む溶液中でボルタンモグラムを測定したが、ピークはまったく観測されなかった。電極表面はわずかに褐色に着色しており、酸化により比較的うすい絶縁性の皮膜が生成したと考えられる。

以上のように、アニリン誘導体の電解酸化による重合体の生成に関しては、以下の四つのグループに分類できる。(1) アニリン同様にレドックス応答のある重合体皮膜が電極表面上に形成される場合、(2) 重合体自身のレドックス波は観測されないが、溶液中のレドックス種 ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) に対しては応答する皮膜の形成がある場合、(3) 生成物のレドックス波は観測されるが、可溶性であり膜状あるいは粉末状の生成物としては得られない場合、(4) 重合体自身あるいは溶存種のいずれに対してもレドックス応答しない皮膜が形成される場合。供試した 14 種のアニリン誘導体がいずれのグループに属するかをまとめて表 1 に示す。なお *o*-アミノベンゼンスルホン酸の場合には 0.69 V と 0.37 V にそれぞれ酸化波、還元波を示す皮膜が得られるが、電位走査をくり返してもピーク電流値が増加しない。また、酸化還元とともに色変化がみられないなどの点で他の化合物とは挙動が異なる。アニリン誘導体の構造との関連では、電気化学的に活性な皮膜を得るには *N* 置換あるいはオルト置換体が適している傾向がみられるが、例外もありはっきりした結論は得られない。なお、ここで得られた分類は、本研究で行なった実験条件下 (電位範囲、

Table 1 Characteristics of the products obtained by electropolymerization of aniline derivatives^{a)}

Group number	Characteristics of products			Aniline derivatives(N) ^{b)}
	Deposition of polymer film	Redox waves of polymer itself	Redox wave of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ couple ^{c)}	
1	Yes	Observed	Observed	<i>N</i> -Methylaniline (200) <i>o</i> -Phenylenediamine (30) <i>o</i> -Aminobenzenesulfonic acid (300) <i>N,N</i> -Dimethylaniline (600)
2	Yes	Not observed	Observed	<i>m</i> -Aminobenzenesulfonic acid(300)
3	No (Soluble products)	Observed		Sulfanilic acid (300) <i>p</i> -Aminophenol (100)
4	Yes	Not observed	Not observed	<i>o</i> -Chloroaniline (100) <i>m</i> -Chloroaniline (100) <i>p</i> -Chloroaniline (100) <i>m</i> -Phenylenediamine (100) <i>p</i> -Phenylenediamine (100) <i>m</i> -Aminophenol (200) <i>o</i> -Aminophenol (300)

a) Polymerization was performed by repeated potential cycling between -0.2 and 1.0 V on Platinum electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ aniline derivatives.

b) N is number of potential cycling.

c) In the case of poly(*o*-phenylenediamine), hydroquinone/*p*-benzoquinone couple was used.

Fig. 5 Cyclic voltammogram (45th cycle) of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ *m*-aminobenzenesulfonic acid containing $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ aniline (full line) and $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ aniline (broken line)

Sweep rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 6 Cyclic voltammogram of *m*-aminobenzenesulfonic acid on the electrochemically pretreated glassy carbon electrode (broken line) and voltammetric response of poly(*m*-aminobenzenesulfonic acid) in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulfuric acid solution

Sweep rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

電位サイクルの回数) で得られた生成物についてであり, 実験条件を変えれば異なる性質をもつ生成物が得られる場合もある。たとえば, *o*-フェニレンジアミンの陽極酸化により, 酸化還元波を示さない重合膜が得られると分類されており⁸⁾, 本実験の結果とは一致しないようにみえる。しかしながら折り返し電位を *o*-フェニレンジアミンのピーク電位 (0.64 V) よりかなり卑な 0.5 V に設定して電解重合を行なった場合, 膜自身の酸化還元波は観測されなかった。このように実験条件を詳細に検討することにより, 本実験で得られた以外の性質を示す生成物が得られる可能性がある。

3.2 電気化学的に活性な重合膜を得る試み

3.1 に述べたように, アニリン誘導体の電解酸化においては誘導体の種類により可溶性の生成物が得られたり, 電気化学的に不活性な重合物が得られる場合があった。このような系から電気化学的に活性な重合皮膜を電極表面に形成させるために, 以下の二つの実験を試みた。一つは可溶性の生成物を与える系に少量のアニリンを添加してより重合度の高い不溶性の生成物を得ようとするものである。他の一つは電極基板として酸化処理した GC 電極を用いることである。GC 電極を電解酸化すると電極表面に官能基が生成し, その結果溶液中のレドックス種の吸着が促進されたり電極反応の過電圧が減少するなどの現象が起こることが知られている¹⁰⁾。アニリン誘導体の電解酸化に酸化処理した GC 電極を用いると, 吸着などの影響により白金電極とは異なった挙動を示すと期待される。

$100 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の *m*-アミノベンゼンスルホン酸と $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のアニリンを含む溶液のボルタンモグラムを図 5 に示す。*m*-アミノベンゼンスルホン酸のみの場合と異なり, レドックス応答や色変化を示す重合膜の形成が明らかに認められた。得られた膜の酸化還元の電気量は $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のアニリンのみを含む場合 (図 5 の点線) に比較してはるかに多く, 膜のレドックス反応に *m*-アミノベンゼンスルホン酸が関与していることは明ら

かである。アニリン濃度を变化させて電極上に皮膜を得るためのアニリンの最少濃度を検討したところ, アニリン濃度が *m*-アミノベンゼンスルホン酸の 5% 以下では電極上に皮膜は得られなかった。スルファニル酸の場合にも同様に少量のアニリンを共存させることによりレドックス応答を示す皮膜を電極上に形成させることが可能であったが, *p*-アミノフェノールの場合にはアニリンを共存させても電極上に皮膜は得られなかった。したがってこの方法は, 電極上に皮膜を形成しないすべての系に適用可能ではない。

ついで酸化処理した GC 電極の効果を検討した。まずアニリンの重合について電極材料の効果を検討した結果, 膜の成長速度やボルタンモグラムの形状には白金電極と比較していちじるしい差異は認められなかった。しかしながら後述する膜のレドックス応答の pH 依存性にはわずかな差異が認められ, 二つの電極を用いて得られる膜の性質はまったく同一ではないことが判明した。

つぎに白金電極の場合可溶性生成物を与えた *m*-アミノベンゼンスルホン酸について検討した。酸化処理した GC 電極を用いた場合のボルタンモグラムを図 6 に示す。白金電極を用いた場合 (図 3) とは異なり, レドックス応答を示す生成物が形成され, GC 電極の効果がはっきりとみられた。白金電極で不活性な生成物をあたえた *o*-クロロアニリンについても GC 電極の効果を検討した結果, 図 4 に比較して走査のくり返しにともなうアノード電流の減少ははるかに遅いことが観察された。300 サイクル以上くり返すと最終的には電気化学的に不活性な重合物が得られるが, 2 サイクル程度で電位走査を停止した場合には電流値は小さいながらも生成物のレドックスピークが観測された。このように不活性な重合膜が得られる場合でも, 処理した GC 電極を用いれば, かぎられた厚さではあるが, レドックス応答を示す膜を電極表面に析出させることは可能である。電極基板の制約から応用範囲が電極触媒などにかぎられるものの, 電気化学的に活性な皮膜を得る方法として電解酸化処理した GC 電極を用いる試みは有用な方法であると考えられる。

10) R. C. Engstrom, V. A. Strasser, *Anal. Chem.*, **56**, 136 (1984).

Fig. 7 Changes of the electrochemical activity of the polymer film with the solution pH

The electrochemical activity was measured as the change of redox charge of polymer itself.

Activity of poly(*N,N*-dimethylaniline) was measured as the change of peak current of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

○: Poly(*N*-methylaniline)

●: Poly(*o*-phenylenediamine)

●: Poly(*N,N*-dimethylaniline)

●: Poly(*m*-aminobenzenesulfonic acid+aniline)

3.3 電解重合膜の性質

つぎに得られた重合膜の性質について検討した。ポリアニリン膜については使用可能な pH 領域に制限があり、pH 4 以上では膜自身のレドックス液、溶存するヘキサシアノ鉄(III)酸イオンのレドックス波のいずれも観測されなくなる¹⁶⁾。溶存レドックス種に対して応答を示した膜について使用可能な pH 領域を測定した。膜自身のレドックス応答がみられる重合体については、膜のレドックスの電気量を、*N,N*-ジメチルアニリンについてはヘキサシアノ鉄(III)酸イオンの電流値を測定した。図 7 に示すようにポリ(*N*-メチルアニリン)、ポリ(*o*-フェニレンジアミン)などのレドックス反応を示す重合膜についてはポリアニリンと同様に pH 4 以下でしか使用できなかった。しかしながら、GC 電極上に析出させたポリアニリン膜においては pH 5 まで使用可能であ

った。このような膜のレドックス応答の pH 依存性は、膜中のアミノ基あるいはイミノ基の窒素原子のプロトン付加による伝導度の変化に対応すると考えられる⁶⁾。すなわち、いずれの重合膜においても、膜中の窒素原子の *pK* はほぼ等しく 4 付近であると推定される。ポリ(*N,N*-ジメチルアニリン)においては、pH 1~13 の広い領域にわたって使用可能であった。*N,N*-ジメチルアニリンの構造が以下のようなものであると仮定すると、pH の変化によるプロトンの付加・脱離は起こらず、すべての pH 領域において伝導度が一定であることが説明できる。

上記の構造が正しいとすれば、ポリ(*N,N*-ジメチルアニリン)はポリアニリンとは異なり pH に無関係に陽イオン部位をもつ、すなわちすべての pH 領域で陰イオン交換能をもつと推定される。この点を確認するために、ポリ(*N,N*-ジメチルアニリン)膜を $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム溶液にかきまぜながら一定時間浸漬したのち、水洗し膜中に取り込まれた陰イオンの量を $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸中でのボルタンモグラムの電気量から算出した。イオン交換は速やかに進行し、浸漬時間を 30 秒から 1 時間の間で変化させても交換量は、 $1.26 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ とほぼ一定であった。またこの電極を蒸留水中に 24 時間浸漬しても、膜中の陰イオンの量はほとんど変化しなかった。ヘキサシアノ鉄(III)酸イオンよりもより大きなイオンとしてヘテロポリアニオンを取り込む可能性について、さらに検討した。ドデカモリブドリン酸 (3-) ナトリウム溶液を用いた場合、単にポリ(*N,N*-ジメチルアニリン)膜を浸漬したのみではイオン交換は起こらなかったが、 -0.2 V から 1.0 V の範囲で電位走査をくり返すことにより陰イオンの取り込みが可能であった。

これまでは $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ のレドックス系を用いて得られた重合膜の溶存レドックス種に対する応答を検討してきたが、さらにポリアニリン、ポリ(*N,N*-ジメチルアニリン)およびポリ(*o*-クロロアニリン)の 3 種の重合膜被覆電極を表 1 の各グループの代表例として選び、いくつかの溶存レドックス種に対する応答を調べた。なお、これまでポリアニリン電極の有機レドックス種に対する応答は研究されていないので、本研究においてはヒドロキノンなどの有機化合物も測定の対象とした。

Table 2 Peak potentials of redox species on the polymer film electrodes^{a)}

Redox species	Polyaniline/Platinum		Poly(<i>N,N</i> -dimethyl-aniline)/Platinum		Poly(<i>o</i> -chloro-aniline)/Platinum		Bare platinum	
	E_{pa}/V	E_{pc}/V	E_{pa}/V	E_{pc}/V	E_{pa}/V	E_{pc}/V	E_{pa}/V	E_{pc}/V
Hydroquinone	0.45	0.36	0.60	0.19	—	—	0.52	0.29
Catechol	0.56	0.44	0.70	0.29	—	—	0.61	0.44
Ascorbic acid	0.42	—	0.64	—	—	—	0.52	—
Ti^{3+}	—	—	1.07 ^{b)}	0.73	—	—	1.03 ^{b)}	0.78
Mn^{2+}	—	—	1.23 ^{b)}	0.92	—	—	1.28	0.98, 0.84
Br^-	—	—	0.95	0.79	—	—	0.94	0.86
I^-	0.52	0.37	0.60	0.36	0.54	0.33	0.53	0.35
$\text{Ag}^{+c)}$	0.10	-0.10	0.07	-0.13	0.03	-0.10	0.15	-0.07

a) Peak potentials are measured at $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ and referred to SCE unless otherwise noted.

b) Peak shape is ill-defined.

c) Potentials are referred to $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$

Table 3 Properties of the electroactive polymer films

Polymer	Color ($\lambda_{\max}/\text{nm}$)		Peak potential/ V vs SCE		Active pH region	Conductivity/ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
	Oxidized form	Reduced form	E_{pa}	E_{pc}		
Poly(<i>N</i> -methylaniline)	Dark green (595)	Yellow	0.50	0.20	<4	1.1×10^{-1}
Poly(<i>o</i> -phenylenediamine)	Red (512)	Yellow	-0.08	-0.15	<2	5.3×10^{-4}
(<i>m</i> -Aminobenzenesulfonic acid, Aniline) copolymer	Purple (620)	Light Blue	0.22 0.42	0.13 0.40	<4	
Polyaniline	Dark blue (630) ^{a)}	Yellow	0.20 0.70	0.05 0.65	<4	4.0
Poly(<i>N,N</i> -dimethylaniline)	Dark green (525, 710)	—	—	—	1-13	5.4×10^{-5}

a) From Ref. 1).

各電極を用いて得られたピーク電位の値を、比較のために測定した白金電極での値も含めて表2に示す。ポリ(*N,N*-ジメチルアニリン)電極がもっとも興味深い応答を示した。すなわち、白金電極に比較して電極反応の可逆性は低下するものの、供試したすべてのレドックス種に対して応答を示した。表に示すようにポリアニリンあるいはポリ(*o*-クロロアニリン)電極はいずれも特定のレドックス種に対してしか応答しないが、ポリ(*N,N*-ジメチルアニリン)電極にはこのような制限はなく、この性質は電極触媒などの応用に対しては有用である。ポリ(*o*-クロロアニリン)は、非伝導性のポリアニリンと同様¹¹⁾、きわめてかぎられたレドックス種に対してのみ応答する。立場を変えてみれば、このような選択性は特定イオンのセンサーとして利用できる可能性がある。ポリアニリン電極については、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ のレドックス系のような単純な一電子の電極反応のみでなく、ヒドロキノンのようなプロトンの関与する複雑な電極反応においても可逆性が向上することが確かめられた。

得られた重合体のうち、興味ある性質を示したものを選んでその性質をまとめて表3に示した。伝導度に関してはポリ(*o*-フェニレンジアミン)、ポリ(*N,N*-ジメチルアニリン)についてはそれぞれ 5.3×10^{-4} 、 $5.4 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ と半導体程度の伝導性が

得られた。またポリ(*N*-メチルアニリン)については $0.11 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ とポリアニリンよりは劣るもののかなり高い伝導性が得られた。このようにアニリン誘導体を用いることにより伝導体から半導体にいたる幅広い伝導性をもつ重合膜が得られることは興味深く、とくに半導体の重合膜を被覆した電極については光電池などの分野における応用が期待される。

膜のレドックス電位や色変化に関しては、ポリ(*o*-フェニレンジアミン)のように明らかにポリアニリンとは異なる性質を示す重合膜が得られた。この結果はエレクトロクロミックディスプレイへの応用に対して、色の選択や動作電圧の減少が可能なことを示しており、今後さらに他のアニリン誘導体についても種々の色変化を示す重合膜を得る可能性を検討する必要がある。またポリ(*N*-メチルアニリン)については、ポリアニリンと異なり一対のレドックスピークしか観測されなかった。この結果は、電池活物質への応用に対して放電曲線がより平坦になる可能性を示している。ポリ(*N,N*-ジメチルアニリン)については、膜自身のレドックス波や色変化は観測されなかったが、使用可能なpH領域、溶存レドックス種に対する応答の点で他の重合膜とはまったく異なる挙動を示した。さらに半導体であること、イオン交換により種々のアニオンのとりこみが可能なことなどから、電極触媒や光電極反応の分野での応用が期待される。

11) Y. Ohnuki, H. Matsuda, T. Ohsaka, N. Oyama, J. *Electroanal. Chem.*, 158, 55(1983).

Special Articles on Functional Surface and Interface

Polymer Film Coated Electrodes Prepared by Electrooxidation of Aniline Derivatives

JUN YANO, AKIRA KITANI, RAFAEL E. VASQUEZ
and KAZUO SASAKI*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University;
Shitami, Saijo, Higashi-Hiroshima 724 Japan

In order to obtain new polymer film coated electrodes other than polyaniline electrode, the possibility of forming functional polymer films onto platinum electrodes by anodic oxidation

of aniline derivatives has been examined. The products of electropolymerization of fourteen aniline derivatives can be classified as follows (Table 1): 1) Deposition of the electroactive polymer film which shows redox wave of polymer itself (*o*-phenylenediamine etc), 2) Deposition of the electroactive polymer film which does not show any redox wave of polymer itself (*N,N*-dimethylaniline), 3) Formation of soluble products not adhering on an electrode surface (*m*-aminobenzenesulfonic acid etc), 4) Deposition of the electroinactive polymer film (*o*-chloroaniline etc). The basic characteristics such as conductivity, absorption spectra and redox potential of the electroactive polymer films were measured. Among the products obtained, poly(*N,N*-dimethyl aniline) and poly(*o*-phenylenediamine) electrodes showed unique properties compared with those of polyaniline (Table 3).