STMによるポリアニリンの電気化学的重合過程の“その場”観察

遠藤浩二*, 高田昌弥**, 吉原佐知雄**, 佐藤栄一**

In-situ STM Observation of Polyaniline in Electrochemical Polymerization Process

Koji ENDO*, Masaya TAKADA**, Sachio YOSHIHARA** and Eiichi SATO**

Key Words : Polyaniline, *In-situ* STM, Electrochemical Polymerization

1. 緒 言

ポリアニリン (PA) は、最もポピュラーな電気化学的に容易に重合可能な伝導性ポリマーである。電解重合により調製されたポリマーの伝導性は大気中、溶液中において良好で、そのモルフォロジーも重合条件によって様々に変わることが知られている¹⁾。PA の工業的応用範囲は広く^{2)~4)}、膜の電気的、または電気化学的性質は表面微細構造に強く依存しているため、その表面モルフォロジーを制御することは極めて重要である。これまでに、SEM^{2), 3)}、STM⁵⁾などによる PA 膜の表面観察が高真空下または大気中で行われてきたが、これらの手法を用いた場合、試料を溶液から引き上げた後、洗浄、乾燥などの操作を経るために試料の表面微細構造が変化する可能性がある。

本研究においては電位のサイクリックにより重合された PA 膜について、電位走査速度の違いによる膜成長の様子、および膜の表面微細構造について、電気化学 STM により電解質中で“その場”観察した結果について報告する。

2. 実験方法

PA の重合に用いた電解質は $0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ 水溶液で、ミリ-Q 水により調製し、実験前に窒素脱気を行った。

PA 膜の調製は、4 電極式の電気化学 STM ユニット (Digital Instruments, Nanoscope II) で行い、基板には原子レベルで平滑な表面を有する HOPG、対極および参照極には Pt 線、Ag/AgCl 電極をそれぞれ用いた。STM 観察には Pt-Ir 探針を、先端を残してアピエゾンワックスにより被覆して用いた。重合の間、探針は基板から数ミクロン離れてあり、STM 観察は電気化

学的な重合が終了した後に行った。

PA 膜の調製には電位のサイクリックによる手法を用いた。それは、電位走査速度およびサイクル回数を変えることにより、PA の表面構造を制御できることと ECSTM ユニットにより電解質中で膜の“その場”観察が可能であることによる。電位走査速度は 50 mV/s 、または 1000 mV/s 、電位走査領域は $-100 \sim 1200 \text{ mV (vs. Ag/AgCl)}$ である。重合は、電位をホールドして終了させた。

また、SEM による表面観察を行い、電解質中で得られた STM 像との比較も行った。

3. 実験結果および考察

PA の成長はアニリンの酸化によるラジカル生成によって開始される⁶⁾。生じたラジカルは溶液中の分子種による求核攻撃を受け、3 種類の二量体 (head-to-head, head-to-tail, tail-to-tail) および他の中間生成物を生じる。これらの中間生成物はそれぞれが PA へと成長が可能であり、その反応はラジカルの寿命に依存している^{7), 8)}。

3. 1 電位走査速度 (50 mV/s)

図 1 に電位走査速度が 50 mV/s で重合された PA 膜の観察結果を示す。2 回の電位サイクル後に得られた STM 像には、直径 50 nm 程度の塊状 PA が多数見られた (図 1. a $E_{\text{hold}} = 615.1 \text{ mV}$, $V_{\text{bias}} = -66.7 \text{ mV}$, $I_{\text{ep}} = 1.0 \text{ nA}$)。7 回の電位サイクル後の STM 像には、PA 塊の直径が数百 nm 以上まで、膜の成長している様子を見ることができる (図 1. b $E_{\text{hold}} = 647.5 \text{ mV}$, $V_{\text{bias}} = -74.1 \text{ mV}$, $I_{\text{ep}} = 1.0 \text{ nA}$)。図 1. b) と同一条件で重合した PA の SEM 観察の結果を図 1. c) に示す。STM 観察の結果と同様の塊状 PA が多数見られた。

電位走査速度 50 mV/s におけるラジカルの寿命は、最も望ましい重合反応である head-to-tail の他、head-to-head, tail-to-tail, 生成物の加水分解反応などの望ましくない副反応を引き起こす程度に長いと考えられ⁸⁾、これらの中間生成物から得られる PA は塊状に大きく成長すると考えられる。

* 宇都宮大学 大学院 (〒321 栃木県宇都宮市石井町 2753)
Graduate School, Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi,
Utsunomiya-shi, Tochigi 321)

** 宇都宮大学 工学部 (〒321 栃木県宇都宮市石井町 2753)
Fac. of Eng., Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi,
Utsunomiya-shi, Tochigi 321)

Fig. 1 *In situ* STM images in the solution (a, b) and SEM image (c) of polyaniline film grown with slower scan rate (50 mV/s).

a) After 2 cycles, b) After 7 cycles, c) After 7 cycles (total anodic charge was 34.9 mC/cm²)

3. 2 電位走査速度 (1000 mV/s)

図2に電位走査速度が1000 mV/sで重合されたPA膜の観察結果を示す。図2. a)のSTM像中央部に、直径20 nm程度の粒状PAが基板表面を覆っている様子がみられ、その周りには塊状構造も見られる ($E_{\text{hold}} = 598.1$ mV, $V_{\text{bias}} = -128.9$ mV, $I_{\text{up}} = 0.5$ nA)。また、図2. b)のSTM像には粒状PAにより膜が構成されている様子を見ることができる ($E_{\text{hold}} = 345.0$ mV, $V_{\text{bias}} = -50.0$ mV, $I_{\text{up}} = 1.0$ nA)。154.3 mC/cm²の重合後に得られたSEM像には、50 mV/sと同様の塊状構造を見ることができたが、PA塊の微細構造を確認することはできなかった。

電位走査速度1000 mV/sの場合、1サイクルのアニリン酸化時間は50 mV/sの場合よりも短く、生成したラジカルの寿命も短いと考えられる。この短いラジカルの寿命により、重合反応は選択的^{7), 8)}となり、head-to-tailなどの比較的速い反応が主要となる⁵⁾ことが考えられる。また、1サイクル当たりのPA成長時間も短いめに、PAは粒状となり、膜を構成していると考えられる。

4. 結 論

STMにより電気化学的な重合によるPA成長の様子

Fig. 2 *In situ* STM images in the solution (a, b) and SEM image (c) of polyaniline film grown with faster scan rate (1000 mV/s).

a) In early stage of polymerization
b) After formation of PA nodules
c) After total anodic charge passed 154.3 mC/cm²

が電解質中で“その場”観察され、膜表面の微細構造についての知見を得た。STM観察結果より、電位走査速度1000 mV/sの場合、膜表面に観察されたPA塊は、50 mV/sの場合に比べて直径が半分以下の細かな粒子により構成されていることがわかった。それはラジカルの寿命が短くなることにより、重合反応が選択的になること、および1サイクル当たりのPA成長時間も短いことによると考えられる。

(Received October 13, 1993; Accepted November 15, 1993)

文 献

- 1) 木谷 皓, 佐々木和夫; 表面, **25**, 71 (1987)
- 2) 山本隆一, 松永 孜; ポリマーバッテリー (共立出版, 1990)
- 3) 山下和男, 木谷 皓; 導電性有機薄膜の機能と設計 (共立出版, 1988)
- 4) 吉村 進; 導電性ポリマー (共立出版, 1987)
- 5) Y. -T. Kim, H. -Yang and A. J. Bard; *J. Electrochem. Soc.*, **138**, L71 (1991)
- 6) D. M. Mohilner, R. M. Adams and W. J. Argersinger; *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3618 (1962)
- 7) D. E. Stilwell and S. -M. Park; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2254 (1988)
- 8) Y. -B. Shim, M. -S. Won and S. -M. Park; *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 538 (1990)