

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

導電性高分子ポリアニリンの構造と
状態変化の研究

申 請 者

中 島 正

Tadashi NAKAJIMA

平成 2 年 12 月

本論文はポリアニリンの構造と様々な状態の間の変化を、X線光電子分光法及び共鳴ラマン分光法により解析した成果をまとめたものである。ポリアニリンは周囲の環境に応じてその状態が変化し、その変化スキームがMacDiarmidら、Geniesら、Yangらによって提案されている。しかしいずれのスキームも分子構造に関する情報が欠けたまま組み立てられたもので、相互に矛盾するものである。これは不溶で不融なポリアニリンの分子構造を分析的に解明するのが困難な為であるが、筆者はポリアニリンの N_{1s} 軌道の結合エネルギーと価電子帯の構造をX線光電子分光法により研究し、その分子構造と状態変化を明らかにした。またポリアニリンが導電性を発現するメカニズムと価電子帯の構造の関係を明らかにしている。本研究により、導電性高分子ポリアニリンの実用化(ポリマー・リチウム二次電池の商品化)が可能となった。本論文は8章より成っている。

第1章では、ポリアセチレン等の主鎖上に結合交替を有する共役二重結合系とポリアニリンの違いを中心に、本研究に至るまでに得られていた知見を概説している。

第2章では、ポリアニリンの合成方法及び合成したポリアニリンの処理方法について述べている。ポリアニリンはアニリンを酸性水溶液中で触媒又は電解酸化して得られ、従来からの知見をもとに改良を加えた筆者らの合成方法が示してある。本研究に於けるポリアニリン合成後の処理方法は筆者が考案したもので、酸性水溶液中で酸化合成されたポリアニリンを再度酸性水溶液中で還元し、ついで還元雰囲気を保持したまま塩基処理する。この方法により還元塩基状態で白色のポリアニリン(絶縁性)が得られ、本研究の標準物質として用いる。この還元塩基状態のポリアニリンに対して非水電解液中で電解酸化(電気化学的ドーピング)を施した試料(導電性)を中心に様々な状態の試料作成方法を示す。

第3章では、ポリアニリンの窒素内殻電子軌道及び価電子帯のX線光電子スペクトル(以下XPSと略記する)について論じている。標準物質として採用した還元塩基状態ポリアニリン(絶縁性)のXPS N_{1s} スペクトルは399.1eVに唯一つのピークを与え、低分子量標準物(diphenyl-p-phenylenediamine, 略称DPPD)スペクトルとの比較により、imino-1,4-phenylene構造(以下IPと略記)に同定された。XPS価電子スペクトルは、17.5, 14.0, 11.0, 及び9.0eVに4つのピークを与え、アニリンの価電子スペクトルとの比較により、17.5, 14.0, 9.0eVのピークがベンゼン環の π -電子、11.0eVのピークが窒素の孤立電子対に帰属された。非水電解液中で電解酸化を施したポリアニリン(導電性、緑色)のXPS

N_{1s} スペクトルは、399.1と400.8eVの2本に分裂した。400.8eVピークの399.1eVと400.8eVの和に対する面積強度比が電解酸化に用いた電気量(ドーピング量)に等しく、ケミカルシフト値もIPのカチオン(以下 IP^+ と略記)の半分以下である事より、400.8eVのピークはIPのラジカルカチオン($IP^{\cdot+}$ と略記)に帰属した。価電子スペクトルにおいては、8.7eVに非常に大きなピークとフェルミ準位に向かって電子密度が増大している構造を発見した。還元塩基状態ポリアニリンを還元雰囲気中に保ちながら酸処理したポリアニリン(絶縁性、黄緑色)のXPS N_{1s} スペクトルは402.4eVにもピークが現れ、低分子量標準物(DPPD-2HBF₄)スペクトルとの比較によりこのピークは IP^+ 構造に帰属した。電解酸化を施したポリアニリンを塩基処理したポリアニリン(絶縁性、青色)のXPS N_{1s} スペクトルは、399.1eVに唯一つのピークを与えた。価電子スペクトルでは3.0と1.5eVにピークが現れ、低分子量標準物(diphenyl-p-quinonediimine, 略称DPQI)スペクトルとの比較により、nitrilo-2,5-cyclohexadiene-1,4-diylidenenitrilo-1,4-phenylene構造(以下NPと略記)に帰属した。

第4章では、ポリアニリンの共鳴ラマン散乱スペクトルについて論じている。ラマン分光法は、XPSと異なり真空系に試料を入れる必要がなく、電気化学測定と同時に分光測定が可能であるという利点がある。ポリアニリンのIP構造、 IP^+ 構造は457.9, 488.0nmの励起光に共鳴効果が現れ、1621(ベンゼン環伸縮振動), 1181 cm^{-1} (C-H面内変角振動)がIP構造の特性散乱バンドである。 $IP^{\cdot+}$ 構造では、各々が1624, 1193 cm^{-1} にシフトした。 $IP^{\cdot+}$ 、NP構造は、514.5, 632.8nmの励起光に共鳴効果が現れ、1490(ベンゼン環伸縮振動), 1320 cm^{-1} (C-N伸縮とC-C伸縮振動)が $IP^{\cdot+}$ 構造の、1472(C=N伸縮とC-C伸縮振動), 1221(C-N伸縮とC-C伸縮振動), 1164 cm^{-1} (C-H面内変角振動)がNP構造の特性散乱バンドである。

第5章では、ポリアニリンの構造と状態変化について論じている。IP構造のみから構成されているポリアニリンを非水電解液中で電解酸化すると、IP構造の一部が IP^+ 構造に変化する。IPから IP^+ に変化する量は酸化電位によって決まり、リチウム対比+3.8Vの場合46%程度が IP^+ になっている。IP構造のみより成るポリアニリンを酸処理するとIP構造の一部が IP^+ に変化する。また、 $IP^{\cdot+}$ 構造は塩基処理によってNP構造に変化する。これらの構造変化は全て可逆的であるが、NP構造から $IP^{\cdot+}$ 構造への酸処理による変化は非常に遅い。四種類の構造のうち導電性ポリアニリンは全て $IP^{\cdot+}$ を含み、IP, IP^+ , NP構造のどの組合せも絶縁性である。更に、 $IP^{\cdot+}$ 構造のみがフェルミ準位に向かって電子密度が増大している事より、 $IP^{\cdot+}$ 構造がポリアニリンの導電性発現に本質的な役割を果たしていることがわかった。よって、窒素原子の孤立電子対が酸化的ドーピン

グにより不対電子となり、この不対電子がベンゼン環の π -電子系と非局在化するのがポリアニリンの導電性発現メカニズムであると結論した。

第6章では、ポリアニリンの状態変化を用いて作成されるリチウム二次電池の基礎的な特性が示されている。非水電解液中におけるポリアニリンの電気化学的酸化・還元反応によるIP構造とIP $^{+}$ 構造の間の状態変化を利用したリチウム二次電池が、筆者らによって実用化されている。

第7章では、ポリアニリンの状態変化を用いて作成される酵素センサー、pHセンサー、圧力センサー、光電変換素子の基礎的な特性が示されている。

第8章は、結論と今後のポリアニリン研究における課題について、導電性の向上と用途開発を中心に記している。