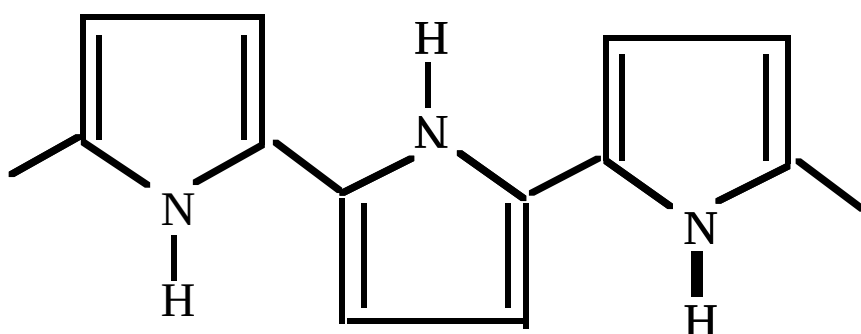
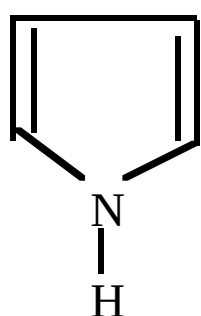


大学体験実習

C3

導電性高分子 ポリピロールの合成



7/29/2006

信州大学 繊維学部
素材開発化学科

導電性高分子ポリピロールの合成

1.はじめに

導電性の高分子の一つであるポリピロールを重合し，その電氣的性質を調べる．電解重合で合成するが，その機構や半導体的性質を理解する．

2.器具と薬品

(1) 反応試薬

用意すべき各試薬の重量は下表のように計算される．なお，ピロールは遮光して冷蔵庫に保存のこと．

化合物	分子量	濃度	水溶液100mL 中の含有量	市販品
ピロール C_4H_4NH	67.09	0.05M	0.005mol (0.33545g)	99+%(GC) S, 25g, 3800円 和光167-05662
ドデシルベンゼン スルホン酸ナトリウム $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	348.48	0.01M	0.001mol (0.3484g)	衣料用合成洗剤試験用 25g, 10,000円 和光195-07682

(2) その他の材料・器具

ステンレス箔 2枚，乾電池（単一）2個，割り箸1本，ビーカー（100cc）1個，電流計1台。

3. 実験方法

3-1 電極をつくる

？市販の**ステンレス箔**より3.0 ? 3.8 cmの大きさのものを2枚切り取る。

？図1のように切り目を入れる。

？電極の重量を計る

3-2 溶液の調製

100ccのビーカーに**ピロール**0.335 g と，**ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム**0.348g
を入れ，**蒸留水**100.0 gを加えてかき混ぜる。

3-3 電解重合

？図2のように電極をセットする。電池はまだつながない。

？電池をつなぐ。

？45分間，電解重合を行う。この間，電流値の経時変化を記録しておく。

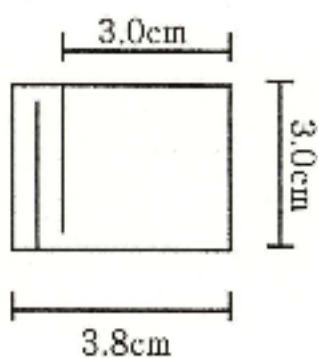
？電極を蒸留水で洗浄し、水滴を拭い取った後、重量を測定する。

？ポリピロールは電極をつけたまま紙などに包んで保管する。

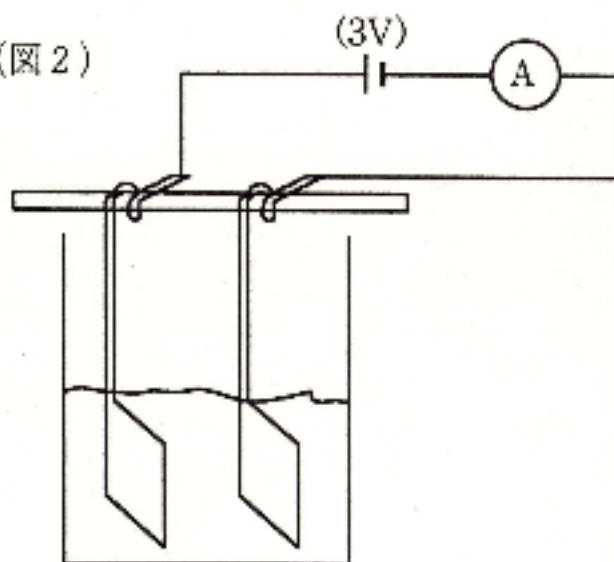
3-4 後片付け

廃液は水を含んだ有機系廃液であるので、有機系-難燃性廃液（白ラベル）タンクに捨てる。

(図1)



(図2)



4.論文

J. Chemical Education, Vol. 74, No. 4, 421 (1997)

Synthesis and Characterization of a Conducting Polymer An Electrochemical Experiment for General Chemistry

電気伝導性ポリマーの合成とキャラクターゼーション
(一般化学のための電気化学実験の一例)

Roger K. Bunting,* Karsten Swarat, and DaJing Yan

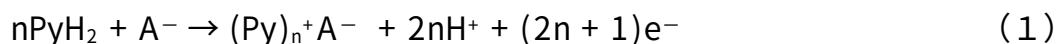
Department of Chemistry, Illinois State University, Normal, IL 61790-4160

Duane Finello

Wright Laboratory, 101 W. Eglin Blvd., Suite 219, Eglin AFB, FL 32542-6810

酸化状態で電気伝導体となるポリピロール (polypyrrole) の電気化学的合成は ” 一般化学の実験室 (訳者注, この論文が掲載されているコーナーの名前) ” にふさわしい演習題目である。このポリマーはホットな話題を集めている物質であり (1), その合成実験は電気化学と高分子化学のいくつかの重要な原理を学生に教えるために適している。さらに, その合成にはありふれた装置と安価な出発物質とがありさえすればよい。我々の担当している一般化学の授業科目で学生たちはこの実験に並々ならぬ熱意を抱いてくれている。

ピロールの酸化およびそれと同時に起こる重合は, 鉄 (?) 塩のような化学的酸化剤によっても (2), また, 不活性な電極板上での電気化学的酸化によっても (3), 同じように起こるが, 自立したポリマーフィルムとして合成するには後者の方法しかない。酸化されるような状況に置かれるとピロールは各 α 位で1個のプロトンを脱離して, そこで結合してしまう (Fig. 1)。このように合成された生成物は陰イオンを ” ドープ ” された正電荷を持つポリマーとして存在している。酸化のレベルは種々様々で, 一つの高分子の単位の形成の反応の途中を表すと (1) 式のように書けるはずである。ここで, PyH_2 = pyrrole, A^- = dopant anion である。n の値は合成反応の細かい条件によって変わりうるものであり, 生成されたポリマー鎖は $(\text{Py})_n^+ \text{A}^-$ 単位を不特定の数だけ含んでいる。



正の電荷1個あたりのピロールの数 (n) は電気化学的なデータと生成されたポリマーの質量によって決めることができる。イオン性物質に特有な脆いという性質はこのポリマーではドーパントアニオンとしてドデシルベンゼンスルホン酸 (dodecylbenzenesulfonate) のような長鎖の界面活性剤を使ってある程度まで改良できる。

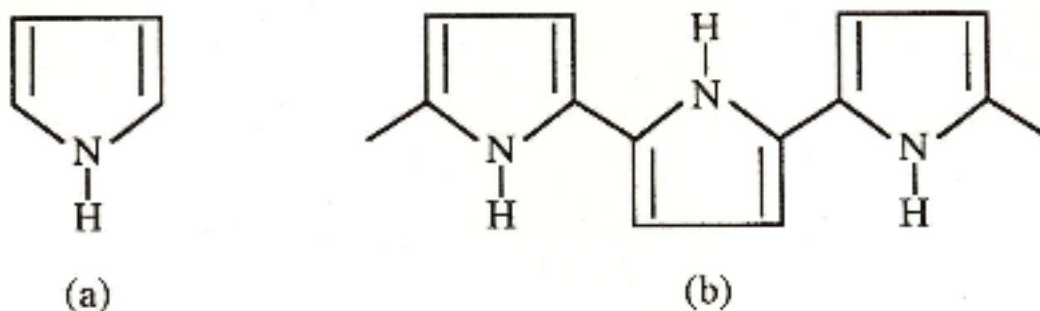


Figure 1. Polypyrrole (a) monomer and (b) polymer chain.

実験手順

合成と化学量論的考察

電導性ポリピロールの自立性フィルム (freestanding film) はステンレススチールを陰極と陽極に用いたone-compartment cellの中で簡単に合成できる。反応剤の純度も電氣的装置の質もどちらも合成の成否を左右するものではない。代表的な学生用の実験では小さなビーカーに入れたピロールとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (sodium dodecylbenzenesulfonate) (各0.05 - 0.01 M)の水溶液にステンレススティールの薄膜 (厚さ0.002インチ=約0.05 mm) ¹を浸漬した。直流の供給電源はリード線で電極につながれた (その際間にマルチメーターを直列につないだ)。1 - 2 mA/cm²の電流密度で 30 - 45 分間電解反応させるとポリピロールのなめらかなフィルムが陰極に析出した。電解反応前に陰極の重さを計っておくと、析出後に水洗いと乾燥さえすれば生成したポリピロールの質量を見積もれる。電流と電解反応の時間がわかっていれば、この重量で反応を化学量論的に評価できる。電解反応の全体を通してほぼ一定の電流を維持することはそれほど難しくはない。

(1) 式の n 値は実験データから計算されるが、それをやることは一般教育課程化学のレベルの学生にとっては大切なことである。電氣化学的な表現をした生成物のモル数と (質量) / (分子量) として表した生成物のモル数を等しいと置くと計算はたぶんもっともわかりやすくなるであろう。その関係式は (2) 式である。

$$\frac{I \times t}{98,500 (2n + 1)} = \frac{m}{65n + 325} \quad (2)$$

ここで、 I = 電流 (アンペア) , t = 時間 (秒) , m = 生成物の質量 (グラム) である。定数の65と325はそれぞれポリマー中のピロール単位とドデシルベンゼンスルホン酸アニオンの式量である。このようにして決定した n 値はふつう2と3の間に収まっている。

生成物の電氣的性質

ポリピロールの誰が観てもスムーズな外観は電極の端っこのざらざらした部分と対照的である。フィルムを電極からはがすときに裂けないようにするには、ポリマーの各エッジから約

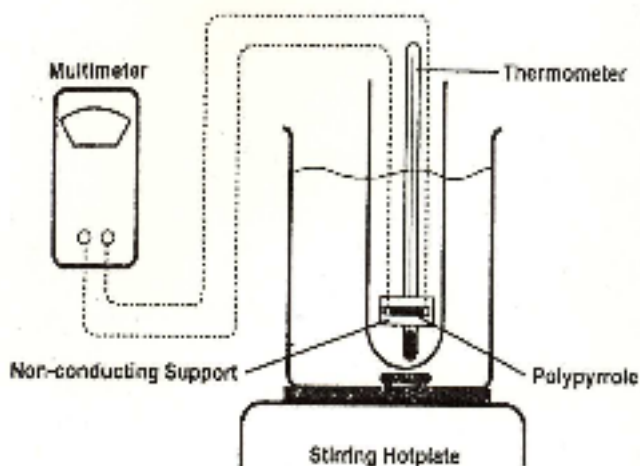


Figure 2. Determination of relative conductance as a function of temperature.

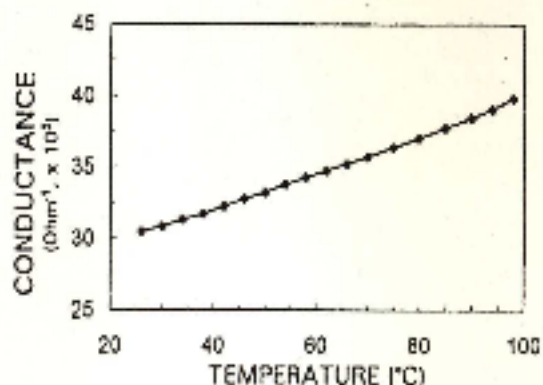


Figure 3. Variation of conductance with temperature of a polypyrrole film.

1/8インチだけ内側に電極ごと切り落としておくといよい。そうすれば長方形のフィルムを電極本体からはがすことができる。

Figure 2に示すようにポリピロールの小片（約0.5 x 2.0 cm）にリード線をつないだものを試験管に入れ、さらにウォーターバスに浸けると、ポリピロールの相対的な電導性を温度の関数として計ることができる。アセテートシート（オーバーヘッドトランスパレンシーの材料）のような非電導体に（たとえばゴムセメントで）フィルムを付けて補強しておくのもよい。ポリピロール片の両端に一滴の銀ペースト²をたらすと、リード線を接合したとき電気的接触の度合いが変化せず効果的である。一定速度で攪拌し、ホットプレートを最大加熱状態に設定しておけば、ウォーターバスが室温から沸点近くまで加熱されるにしたがい一定の温度間隔でフィルム片の抵抗値を記録することができる。ポリピロールの種々の温度での抵抗測定データは電導性ポリマーが金属的導体というよりは半導体のように振る舞うことを示している。示した温度域では温度とともに減少する抵抗（つまり増加する電導性）を示すなめらかな曲線を簡単に得られる。典型的な曲線をFigure 3に再現した。

ディスカッション

溶けないことや取り扱いにくいことによりポリピロールの構造はあまりよく解析されていない。電気化学的に合成された物質は一般に異方性であるとされている。つまり、電極平面に平行にポリマー鎖の層があり（4）、電荷を相殺しているアニオンの層とともに分布している（5）。しかしながら、アニオンの性質は構造やポリマーの異方性の度合いにかなり影響力を持っている（6）。

ポリピロールの電気化学的形成メカニズムもまた同様に完全に理解されたというわけではない。ピロール分子の酸化により反応が開始されラジカルカチオンが形成されると一般的には受け入れられている。その後そのような種2個分が二量化するのであろう（その際、直ちに2個のプロトンが失われている）（7）。2量化したピロールやポリピロールはピロールそのものより

も低いポテンシャルで酸化するので、ポリマーの生長はピロールラジカルカチオンのポリマーラジカルカチオンへの付加により生じるのであろう。しかしながら、開始後にはピロールラジカルは介在しないという別に証拠が示されている(8)。そこでは、生長はポリマーラジカルカチオンの中性モノマーへの電子吸引性の攻撃によって引き起こされるとされている。停止反応のメカニズムに関してはそれを物語るだけの証拠が乏しい。しかし、水が親核攻撃してピロール鎖の単位をラクタム環に変換してしまうという考えが出されている(9)。

ポリピロールフィルムの酸化の進み具合は(1)式の n の値に反映されるが、フィルムを還元ポテンシャル(a reducing potential)に置くことによって n を変えることもできる。フィルムの還元にはドーパントアニオンのそれ相応の排除もしくはカチオン類の導入が必要であり、フィルムが還元されるときには両方の過程とも起きていることが示されている(1, 10)。還元型のポリピロールは非電導体である：電導度は酸化レベルの上昇とともにある極限值にまで増加する。過酸化によってポリマーは分解する。

ポリピロールの電気伝導のメカニズムは幅広く研究されている。電導度と温度の直接的な関係は半導体の典型といえるが、ポリピロールの電導度は金属のそれに近づき、典型的な無機半導体のそれよりも何倍も大きなものである。還元型ではポリピロールの価電子バンドは伝導バンドとは大きく隔たっている。酸化はより高位のエネルギー状態にあるポリピロールセグメントを産み出し、このようなセグメントが多く形成されるとエネルギー的に価電子バンドに近いバンドが出現し、熱的に制御できる占有数の分布をとるようになる。

ピロールの酸化中においては電子の脱離は正電荷と非対電子を作り出す。後者は正電荷からはある距離だけ隔てられ(分極され)共有結合したポリマー鎖の長さを小さくする。この分極した単位は”ポーラロン(polaron)”と呼ばれ、軽くドーブされているポリピロールの電荷運搬体である。酸化が高レベルになるとポーラロンから2個目の電子が取り除かれ、その結果生じた二重に電荷を持った単位(”バイポーラロン(bipolaron)”)と呼ばれている)が適度な電導性レベルでの主たる電荷運搬体となる。バイポーラロンは偶数個の電子を持っており、すべてが対になっている。そのためポリピロール中の電導度はよく”スピンレス(spinless)”と称せられる。

構造と電気伝導性のメカニズムが完全に理解されていないのにも関わらず、そのユニークな性質故にポリピロールのいくつかの商業的応用が生み出されてきた。そのポリマーはprinted circuit boards, electrolytic capacitors, rechargeable batteries, conductive coatings for textilesなどの工業に使われてきた(11)。その力学的性質と電氣的性質に影響力を及ぼしているいくつかのファクターに対してさらに理解が深まるとともに、その商業的利用は将来にわたって伸びていくことが運命づけられている。

ノート

1. Source: Lyon Industries, P. O. Box 159, S. Elgin, IL 60177 (FAX: 708/695-5966).

2. Source: Ted Pella, Inc., P. O. Box 492477, Redding, CA 96049-2477 (FAX: 916/243-3761).

引用文献

1. Kanatzidis, M. G. *Chem. Eng. News* **1990**, 68(49), 36-54.
2. Armes, S. P. *Synth. Metals* **1987**, 20, 365-371.
3. Warren, L. F.; Anderson, D. P. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134, 101-105.
4. Mitchell, G. R. *Polym. Commun.* **1986**, 27, 346-349.
5. Mitchell, G. R.; Davis, F. J.; Cywinski, R.; Howells, W. S. *J. Phys. C* **1988**, 21, L411-L416.
6. Mitchell, G. R.; Davis, F. J.; Legge, C. H. *Synth. Metals* **1988**, 26, 247-257.
7. Andrieux, C. P.; Audebert, P.; Hapiot, P.; Saveant, J. -M. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10158-10164.
8. Wei, Y.; Chan, C. -C.; Tian, J.; Yang, D. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1991, 12, 317-623.
9. Diaz, A. F.; Bargon, J. In *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T. A.; Ed.; Dekker: New York, 1986; Vol. 1, pp 81-115.
10. Iseki, M.; Saito, K.; Ikematsu, M.; Sugiyama, Y.; Kuhara, K.; Mizukami, A. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 358, 221-233.
11. Miller, J. S. *Adv. Mater.* **1993**, 5, 671-676.