

## 1 目的

チオフェンとアニリンの電解重合を行い、高導電性ポリマーフィルムの合成を行う。高導電性の確認、酸化還元による色の変化を観察し、伝導度の変化を調べる。また、ポリチオフェンフィルムを正極、リチウム金属を負極に用いた二次電池を作成する。これらの実験を通して導電性ポリマーの合成法、電導機構、およびその応用について理解を深める。

## 2 原理

### 2.1 電解重合による導電性ポリマーの合成

導電性ポリマーとは、電気伝導性を有する樹脂である。導電性ポリマーには、高分子化合物中に金属や炭素などの電気伝導性物質を含有させたものと高分子化合物自身が導電性を示すものの二つがあり、今回扱うのは後者である。後者には三つのタイプがあり、それぞれ共役型、キレート型、電荷移動型がある。

チオフェンなどの酸化されやすい化合物の溶液に正極と負極を挿入して電気分解させると、正極側で溶液(この場合はチオフェン)が酸化され、ポリマーが析出する。このとき、負極では還元が起こりうるが、チオフェンは還元されにくいため、別の物質が反応する。このとき生じたポリマーはポリチオフェンであり、酸化されたチオフェンに対して中性のチオフェン分子が芳香族求電子置換反応を起こし、さらに酸化してジチオフェンができる。これを繰り返すと、ポリマーが生成される。

### 2.2 導電性ポリマーのドーピングによる結合変化とバンド結合

ポリチオフェンのようなポリマーはポリマー鎖の  $\pi$  結合が全て共役系をなすため、全共役ポリマーと呼ばれている。中性の全共役ポリマーでは、低分子の HOMO がポリマーにおける価電子帯、低分子の LUMO がポリマーにおける伝導帯を形成する。全共役ポリマーは価電子帯のトップと伝導体の底のエネルギー差が広いため、価電子帯は電子で満たされ、伝導帯は空となる。しかし、このポリマーを酸化すると、価電子帯から電子が奪われるため、価電子帯に電子の非占有部分が生じ、また、還元すると伝導体に電子が入る。このため、ポリマーの酸化ないし還元によって電導性が大幅に変化する。

ポリチオフェンには芳香族型とキノイド型があり、前者の方が安定である。このときポリマー鎖の一部にカチオン中心とラジカル中心が生じ、このラジカルカチオン部分をポーラロンと呼ぶ。キノイド構造部分は、酸化と還元を受けやすくなり、さらに酸化するとバイポーラロンというジカチオン状態ができる。

芳香族型ポリチオフェンはほぼ絶縁体であるが、これを酸化してポーラロン構造を作ると、キノイド構造に由来するポーラロンレベルがバンドギャップ内に生じる。なお、ポーラロンレベルとは、価電子帯のトップ付近と伝導帯の底付近に生じる 2 つのレベルである。ポーラロン構造は正電荷を持つため、対アニオンがポリマー中に入る。これをドーピングと呼び、これが進むとバイポーラロンが形成される。酸化とドーピングの進行によって一本のポリマー鎖の中で多数のバイポーラロン構造が重なり合うようになり、価電子帯と伝導帯からバイポーラロンレベルが供給されることでバイポーラロンバンドとなり、価電子帯部分と伝導帯部分が繋がって金属的なバンド構造となる。

### 3 実験操作

#### 3.1 実験器具

- |                  |  |
|------------------|--|
| ・ 50ml サンプル管     | ・ ドライヤー  |
| ・ ネサガラス(ITO ガラス) | ・ 赤色 LED                                       |
| ・ 白金板            | ・ リチウム金属                                       |
| ・ ピンセット          | ・ 蒸留水  |
| ・ メンディングテープ      | ・ ナイフ  |
| ・ ワニグチクリップ付きリード線 | ・ メスシリンダー                                      |
| ・ 9V 電池          | ・ 抵抗(200 $\Omega$ 、250 $\Omega$ 、1k $\Omega$ ) |
| ・ テスター           | ・ ラベル  |

#### 3.2 試薬類

- ・ テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート
- ・ 過塩素酸リチウム
- ・ チオフェンのアセトニトリル溶液(1mol/l)
- ・ アセトニトリル
- ・ テトラヒドロフラン
- ・ アニリン
- ・ 塩酸

### 3.3 操作

#### 3.3.1 電解重合によるポリチオフェンの合成とエレクトロクロミズムの確認

- ①50ml のサンプル管に、0.7g のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートと 15ml のアセトニトリルを入れ、完全に溶解させた。
- ②①のサンプル管に 5ml のチオフェンのアセトニトリルを加えた。
- ③正極にネサガラス、負極に白金板とし溶液に浸し、電極を電池に接続した。
- ④30 秒電流を流し、重合させた。
- ⑤白金板を新しいネサガラスに交換し、電池の接続を逆にして 40 秒電流を流し重合させた。
- ⑥2 つのネサガラスを溶液から取り出し、ドライヤーで乾燥させた後メンディングテープを用いてポリマーフィルムを剥がした。
- ⑦テスターでポリマーフィルムの抵抗値を測定し、電導性を比較した。
- ⑧⑤で正極に用いたネサガラス(5 で新たに用いたネサガラス)をアセトンで拭いて綺麗にした。
- ⑨正極に⑧のネサガラス、負極に白金板とし溶液に浸し、60 秒電流を流し重合させた。
- ⑩析出したポリマーフィルムをドライヤーで乾燥させ剥がした後、抵抗値を測定した。

#### 3.3.2 ポリアニリンのエレクトロクロミズム

- ①50ml のサンプル管に 15ml の蒸留水、3ml の濃塩酸、2ml のアニリンを加えて溶解させた。
- ②2 枚の白金板を電極とし溶液に浸し、200 $\Omega$  の抵抗を介して電流を 5 秒流した。
- ③新たな 50ml のサンプル管に 17ml の水と 3ml の濃塩酸を加えた。
- ④別のサンプル管に 6ml の水と 1ml の濃塩酸を加えた。(これを洗浄液とする)
- ⑤②で用いた電極を洗浄液に漬け込み洗った後、電池の接続を逆にして 3 の溶液に浸し 5 秒電流を流した。
- ⑥⑤の電池の接続を逆にして、同じ溶液に浸し、5 秒電流を流した。
- ⑦正極に析出したポリマーをドライヤーで乾燥させ剥がした。
- ⑧⑥で負極の白金板をそのまま残し、正極に新しい白金板を接続し 2 から 5 までの操作を行った。
- ⑨負極に析出したポリマーをドライヤーで乾燥させ剥がした。
- ⑩⑦と⑨で剥がしたポリマーの抵抗値を測定した。

### 3.3.3 導電性ポリマーを正極に用いたリチウム二次電池の作製

- ①実験 3.3.1 の①、②で作製した溶液に、2 枚の白金板を浸し 30 秒電流を流し、重合させた。
- ②正極に付着したポリチオフェンフィルムをドライヤーで乾燥させた。
- ③50ml のサンプル管に 0.2g の過塩素酸リチウム、20ml のテトラヒドロフランを加え、完全溶解させた。
- ④③の溶液に②とリチウム片を入れ、電池を作成した。電池の起電力を測定し、赤色 LED 点灯の有無を調べた。
- ⑤250 $\Omega$  の抵抗を介して、電極をテスターに繋ぎ、電流の時間変化を 10 分間測定した。
- ⑥10 分後、再び起電力を測定し、赤色 LED 点灯の有無を調べた。
- ⑦1k $\Omega$  の抵抗を介して、正極にポリチオフェン極、負極にリチウム極を接続し、10 分間充電を行った。
- ⑧テスターに繋ぎ、起電力、電流値、赤色 LED 点灯の有無を測定した。

## 4 実験結果

### 4.1 電解重合によるポリチオフェンの合成とエレクトロクロミズムの確認

使用した電池の起電力は、9.636 V であった。

最初に行った重合、すなわちドーピング過程について、以下の表にまとめた。また、このとき溶液は、無色から黄色に変化していた。

表 1. ドーピング過程の反応の様子

	極板の物質	色の変化	反応
正極	ネサガラス	導電面に黒色物質が付着	なし
負極	白金	なし	泡が発生

次の逆ドーピング過程についても、以下の表にまとめた。

表 2. 逆ドーピング過程の反応の様子

	極板の物質	色の変化	反応
正極	ネサガラス	導電面に黒色物質が付着	なし
負極	ドーピング済の ネサガラス	導電面に黒色物質が付着	なし

以上の操作を経て得られたポリマーフィルムの抵抗値の測定結果を、以下の表にまとめた。

表 3. 脱ドーピング後のポリマーフィルムの導電性

脱ドーピングでの極	1 cm	1.5 cm	2 cm
正極	380 M $\Omega$	450 M $\Omega$	275 M $\Omega$
負極	33 k $\Omega$	2.7 k $\Omega$	3 k $\Omega$

再び重合を長い時間行ったとき、極板の反応は表 1 と同様であった。このときの抵抗値の測定結果より、重合時間変化による電導性の変化について次の表にまとめた。

表 4. 重合時間変化による抵抗値の変化

重合時間	1 cm	1.5 cm	2 cm
30 秒	380 M $\Omega$	450 M $\Omega$	275 M $\Omega$
60 秒	400 $\Omega$	500 $\Omega$	800 $\Omega$

#### 4.2 ポリアニリンのエレクトロクロミズム

各操作による変化を以下に表にまとめた。

表 5. 操作②における極板の変化

	極板の物質	色の変化	反応
正極	白金	両面に緑色物質が付着	なし
負極	白金	なし	なし

表 6. 操作⑤における極板の変化

	極板の物質	色の変化	反応
正極	②の負極の白金	なし	なし
負極	②の正極の白金	緑色から黄色に変化	なし

操作⑥において、黄色に変化したフィルムが緑色に再び変化することを確認した。  
操作⑦と⑨で得た緑色と黄色のポリアニリンフィルムの抵抗値を測定した。

表 7. ポリアニリンフィルムの各色の導電性

ポリアニリンフィルムの色	1 cm	1.5 cm	2 cm
緑色(正極)	20 $\Omega$	60 $\Omega$	70 $\Omega$
黄色(負極)	180 $\Omega$	210 $\Omega$	500 $\Omega$

#### 4.3 導電性ポリマーを正極に用いたリチウム二次電池の作製

重合を行った際、リチウム片からは泡が発生していた。電池の電圧を測定したところ、3.8729 V であった。

以下の表に、放電時の電流値の結果をまとめた。

表 8. 放電中の電流値変化

経過時間 /分	電流値 /mA	LED
0	0.687	点灯
1	0.666	-
2	0.653	-
3	0.637	-
4	0.610	-
5	0.578	-
6	0.547	-
7	0.517	-
8	0.490	-
9	0.463	-
10	0.423	点灯
12.5	0.335	-
13	0.321	-
14	0.295	-
15	0.261	-
16	0.229	-
17	0.194	-
18	0.168	-
19	0.143	-
20	0.113	-
21	0.091	点灯せず

その後充電して 15 分後、LED は点灯した。

## 5 考察

### 5.1 電解重合によるポリチオフェンの合成とエレクトロクロミズムの確認

#### (1) トリチオフェンの反応機構

以下のようにになっている。

#### (2) ポリチオフェンの色と構造の対応付け

原理より、ポリチオフェンの構造は芳香族型とキノイド型があり、芳香族型はほぼ絶縁体である。そのため電気伝導性を示さなかったポリチオフェンが芳香族型であり、電気伝導性を示したポリチオフェンがキノイド型と推測できる。

また、2 種の構造で色が異なるのは、構造変化によって吸収スペクトルが変わるからだと考えられる。

#### (3) 発泡時の反応

一般に電気分解では、電解液に水素よりイオン化傾向が小さい金属イオンを含むとき、その金属イオンが還元され金属単体が電極表面に析出する。一方、水素よりイオン化傾向が小さい金属イオンを含まない場合は、水素が発生する。

今回の実験における電解液は、水素よりイオン化傾向が小さい金属イオンを含まないため、水素イオンが還元されて、水素が発生したと考えられる。

#### (4) 導電性の違い

(1)より、正極のポリチオフェンはキノイド型、負極のポリチオフェンは芳香族型である。負極のポリチオフェンは、ドーピングによって酸化されたことによりポーラロン構造となったが、脱ドーピングにより芳香族型に戻ったため、導電性が低くなったと考えられる。正極のポリチオフェンは、ドーピングによってキノイド構造が酸化され、バイポーラロン構造が多数できた。したがって金属的なバンド構造になったため、導電性が示されたと考えられる。

## (5) 支持電解質の役割

支持電解質とは、電解液の電気伝導率を高くするために加える、非電解物質の電解に妨げとならない電解質のことである。

有機化合物の電解には水素イオンが関与するため、電解液の pH を一定に保つ役割を持つ。

## 5.2 ポリアニリンのエレクトロクロミズム

### (1) ポリアニリンの部分構造

次の図のようにになっている。

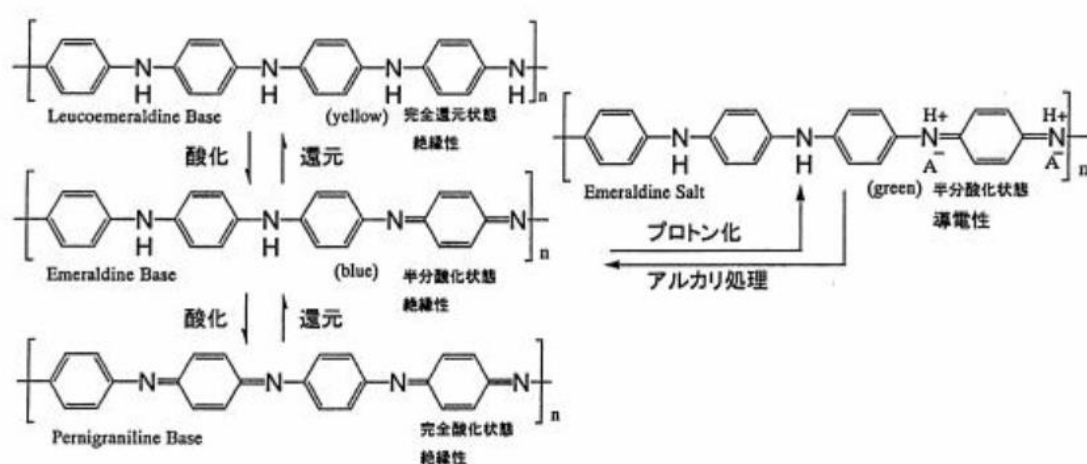


図 1. ポリアニリンの構造 [2]

### (2) ポリアニリンの 2 種の構造と色との関係

表 9. ポリアニリンの構造と色

極板	フィルムの色	伝導性
正極	緑色	○
負極	黄色	×

電解重合により得られたポリアニリンは電子を部分的に失った状態で得られる。したがって、正極のポリアニリンは電子を失った部分に正の電荷が残っている。この正の電荷が高分子鎖の共役系に沿って移動することによって導電性を生じる。さらに、この正の電荷を電氣的に中性にするように、陰イオンが正電荷の近くに取り込まれる。これをドーピング状態と言い、この時に析出したフィルムは緑色で本来は導電性を持つと考えられる。



また、高分子内のプラスの電荷は、電解液の中で電流を流すことにより還元することができ、電流を流すと高分子は電氣的に中性の状態になって導電性を失い、陰イオンが高分子から出ていく。これを脱ドーブ状態と呼ぶ。したがって、負極で析出した黄色のフィルムは導電性がないと考えられる。

脱ドーブ状態の高分子とドーブ状態の高分子は、吸収できる光のエネルギーが異なるため、吸収波長が変わる。このことから、ドーピングー脱ドーピングによって高分子膜は酸化、還元されるとともに、バンド構造の変化により吸収波長が変化する。また、ここでは補色の関係より、緑色のポリアニリンは橙色の波長を吸収し、黄緑色のポリアニリンは紫色の波長を吸収する。

### (3)白金が電極として用いられる理由

白金は電気伝導性が高く、化学的安定性があるためである。

## 5.3 導電性ポリマーを正極に用いたリチウム二次電池の作製

### (1)充電反応と放電反応

放電反応では、まず負極のリチウム原子がイオン化され、リチウムイオンとなり電子を放出する。放出された電子は電解液を通り、正極のプラスの電荷を持つポリチオフェンが電子を取り込み、電荷を持たないポリチオフェンとなる。この電子の流れにより電流が流れる。その後、最初にイオン化されたリチウムイオンが正極に到達し、電子を得ることで電氣的に中性のリチウム原子に戻り、正極に吸収される。負極では新たなリチウムイオンが発生し、この負極の反応はリチウム原子がなくなるまで続く。イオン化できるリチウム原子がなくなると電子が放出されなくなるため、電流も流れなくなる。

充電反応では、電池の発生電圧よりも高い電圧を外部から加えると、正極は電子が欠乏した状態となり、負極は外部電源から電子が送り込まれ蓄積される。このとき、正極は電子が欠乏した状態になり収蔵されているリチウム原子は電子を奪われ、リチウムイオンが生じる。このリチウムイオンは電解液を通して負極に引き寄せられ、負極表面で電子を得て元のリチウム原子に戻り、負極に貯蔵される。この反応は正極のリチウムイオンがなくなるか、負極がリチウムイオンを貯蔵できなくなるまで続けられ、放電前の状態に戻る。

(2) リチウム-ポリチオフェン電池におけるポリチオフェンの標準電位

電池の起電力は、それぞれの電極の標準電位の差に等しい。また、起電力の値は正極の標準電位から負極の標準電位を引いたものである。

今回の実験で起電力は 2.8729V、負極(Li)の標準電位は-3.04V であるので、正極のポリチオフェンの標準電位 E は、

$$E - (-3.04) = 2.87$$

$$E = -0.17 \text{ V}$$

となる。

## 6 参考文献・HP

[1] SIGMA-ALDRICH

高い規則性をもつオリゴチオフェン、ポリチオフェンを用いた有機半導体の開発

URL : <https://www.sigmaaldrich.com/japan/materialscience/org-electronics/conductingpolymers-learning/highly-ordered-oligo-and-polythiophenes.html>

[2] J-Stage 色材協会誌 導電性高分子ポリアニリンの基礎と応用

URL : [https://www.jstage.jst.go.jp/article/shikizai1937/76/9/76\\_352/\\_article/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/article/shikizai1937/76/9/76_352/_article/-char/ja/)

[3] 吉崎メッキ工所株式会社 イオン化傾向と電極電位

URL : <http://www.inv.co.jp/~yoshi/kigou/ionka.html>