

特異なドーピング機能を有する導電性 高分子のエネルギー変換材料への応用

(研究課題番号 11650845)

平成11年度～平成12年度科学研究費補助金 (基盤研究(C)(2))

研究成果報告書

平成13年3月

研究代表者 木谷 皓
(広島大学工学部助教授)

はしがき

この報告書は、平成11年度及び平成12年度文部省科学研究費補助金基盤研究(C)(2) (課題番号 11650845) により、特異なドーピング機能を有する導電性高分子のエネルギー変換材料への応用について研究した結果をまとめたものである。

研究組織

研究代表者 : 木谷 皓 (広島大学工学部助教授)

研究分担者 : 井藤 壯太郎 (広島大学工学部教授)

研究経費

平成11年度 2,300 千円

平成12年度 1,100 千円

計 3,400 千円

研究発表

(1) 学会誌等

- (1) Electrochemical Behaviors of Polyaniline / Polyaniline-sulfonic Acid Composites,
Akira Kitani, Kousuke Satoguchi, Kenji Iwai, Sotaro Ito,
Synth. Met., 102, 1171-1172 (1999)
- (2) Properties of Polyanilines Containing Oxyethylene Units,
Akira Kitani, Hiroshi Munemura, Tomoyuki Yamashita, Sotaro Ito,
Synth. Met., 102, 1173 (1999)
- (3) Electrochemical Behaviors of Polyaniline / Poly(aniline-2,5-disulfonic Acid) Composites,
Akira Kitani, Kenji Iwai, Sotaro Ito,
Electrochemistry, 67, 1262-1263 (1999)
- (4) Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Platinum Modified Polyaniline Electrodes,
Akira Kitani, Tetsuro Akashi, Kenji Sugimoto, Sotaro Ito,
Synth. Met., in press (2001)

(2) 口頭発表

(2-1) 国際会議

- (5) Electrochemical, Optical and Electrical Properties of Polyanilines Containing Oxyethylene Units,
Akira Kitani, Hiroshi Munemura, Sotaro Ito,
Ext. Abstr. 196th Electrochem. Soc. and 1999 Electrochem. Soc. Jpn Joint Int. Meeting, Y1-2117 (1999)
- (6) Electrosynthesis and Properties of Self-doped Poly(aniline-2,5-disulfonic acid),
Akira Kitani, Tomoyuki Yamashita, Heqing Tang, Sotaro Ito,
Ext. Abstr. 50th Int. Soc. Electrochem. Meeting, 3B-37 (1999)
- (7) Electrochemical Preparation and Properties of Polyanilines Containing Oxyethylene Units,
Akira Kitani, Hiroshi Munemura, Sotaro Ito,
Abstr. 11th Australasian Electrochem. Conf., 122-123 (2000)

- (8) Electrosynthesis of Self-doped Polyanilines from Sulfonated Aniline Derivatives,
Akira Kitani, Sotaro Ito,
Abstr. 2000 Int. Symp. Org. Reac. Tokyo, 262-263 (2000)
- (9) Electrocatalytic Oxidation of Methanol at Platinum Particles Dispersed Polyaniline Electrodes,
Akira Kitani, Tetsuro Akashi, Kenji Sugimoto, Sotaro Ito,
Abstr. Int. Symp. Electrochem. Ordered Interfaces, 45 (2000)

(2-2) 国内学会

- (10) アニリンジスルホン酸を用いる自己ドーピング型ポリアニリンの電解合成と性質、
木谷皓、唐和清、山下智之、井藤壯太郎、
日本化学会第77秋季年会講演予稿集、22, (1999)
- (11) ポリアニリン／ポリアニリンスルホン酸複合体の電気化学的挙動、
木谷皓、岩井賢司、井藤壯太郎、
電気化学会第67回大会講演要旨集、3M21, (1999)

研究成果概要

1. はじめに

導電性高分子は注目されている新しい機能性材料であり、エネルギー変換や情報変換等の機能を有し、電池、表示素子、電子素子等への応用が可能である。本研究では、申請者のこれまでの研究成果を基に、導電性高分子のエネルギー変換材料としての応用を目的として、電解重合法により生成する導電性高分子の新しい機能の発現と評価について検討する。即ち、新型電池への応用を念頭において、分子設計により導電性高分子に特異なドーピング機能を発現させるとともに、従来検討されていない特異な機能について評価を行ない、さらに機能の向上をはかることを目的として研究を行なった。

導電性高分子としてはアニリンの電解酸化によって生成するポリアニリンについて検討した。具体的には、ポリアニリンのリチウムに替る負極材料としてのn型ドーピング機能、ポリアニリン/ポリアニリンスルホン酸複合体の二次電池正極材料としての機能および燃料電池用複合触媒としてのメタノール触媒酸化機能の三項目について検討した。以下各項目ごとに、得られた成果の概要を述べる。

2. 研究成果

2-1. ポリアニリン類の負極材料としてのn型ドーピング機能

これまでに、高分子の側鎖に二つのオキシエチレン基を有するPoly-*N*-(3,6-dioxaheptyl)aniline (poly-NDHAn)の電解合成とその性質について検討した。その結果、通常ポリアニリンでは観測されないn型ドーピングが可能である事を見出した。またGPC法によるpoly-NDHAnの分子量は120万と非常に高く、伝導度も $1 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ と長鎖アルキル基を置換したポリアニリンの中では最も高い値を示した。

本研究では、オキシエチレン基の導入効果の確認と機能の向上を期待して、高分子の側鎖に三つのオキシエチレン基を有するPoly-*N*-(3,6,9-trioxadecyl)aniline (poly-NTDAn)の電解合成とその性質について検討した。生成したpoly-NTDAnの0.2M LiClO₄/アセトニトリル溶液中でのボルタモグラムには、通常観測される0.6V付近のp型ドーピングによるレドックスピークに加えて、-1.0V付近にレドックス波が観測された (Table1)。-1.2Vで還元したポリマー中にのみX線光電子スペクトル測定によってLiが検出された事により、poly-NDHAnの場合と同様に、後者のレドックス波はn型のドーピング/脱ドーピング反応に起因するものと結論した。

Table 1. Peak potentials (V vs. SCE) of electrochemical doping-undoping reaction

Polymer	P-type doping		N-type doping	
	E _{pa}	E _{pc}	E _{pc}	E _{pa}
Poly-NDHAn	0.66	0.51	-1.20	-0.10
Poly-NTDAn	0.71	0.57	-1.20	-0.95

このようにオキシエチレン基を導入する事によりn型ドーピングが可能となる事は明らかとなった。注目すべき点は、poly-NDHAnのn型ドーピング/脱ドーピング反応がかなり非可逆（ピーク電位差約1V）であったのに対し、三つのオキシエチレン基を有するpoly-NTDAnにおいては可逆性が著しく向上（ピーク電位差約0.2V）した事であり、電池への応用において重要な成果である。

またpoly-NTDAnは非ドーブ状態においても可視領域（880nm）に明瞭な吸収を示し、バンドギャップの小さいポリマーである事が判明した。GPC法によるpoly-NTDAnの分子量は110万であり、伝導度も $0.9 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ といずれもpoly-NDHAnとほとんど同じ値を示し、オキシエチレン基の鎖長を長くしても低下しなかった。

以上のように、オキシエチレン基を有するポリアニリン類は極めて興味深い性質を有することが明らかとなった。今後は分子設計により更に優れた機能を有するポリマーを開発する必要がある。

2-2. ポリアニリン/ポリアニリンジスルホン酸複合体の二次電池正極材料としての機能

分子内に固定ドーパントを有するいわゆる自己ドーブ型のポリアニリンは、レドックスに伴ってカチオンが移動するため、電池の正極に用いると電解質溶液使用量の低減によるエネルギー密度の大幅な向上が可能となる。しかし従来提案されてきたポリアニリン/ポリスチレンスルホン酸複合体では、ポリマー電極自身の容量が低下するという問題がある。

本研究においては、以前我々が電解合成に成功したレドックス活性を有するポリ（アニリン-2-スルホン酸）（poly-ASA）との複合化により、高容量を有するポリマー電極を作製する事を目的として最初の検討を行なった。

脱ドーブしたポリアニリンをpoly-ASA溶液中で電位走差を行なうと、poly-ASAの取り込みにより複合体が形成され、容量が20%増加した。得られた複合体は炭酸プロピレン中で良好な充放電挙動を示し、その容量は117Ah/kgとポリアニリンと同程度の高い値を示した。複合体のレドックス活性や伝導度も、自己ドーブ型ポリアニリンに期待される通り、中性においてもそれ程低下しなかった。

次に、我々が最近合成に成功したポリアニリンジスルホン酸 (poly-ADSA) を用いてポリアニリンとの複合化を試み、得られた複合体の電気化学的挙動について検討した。

脱ドーブしたポリアニリンを、poly-ADSA水溶液中で酸化還元を繰り返すことにより、複合体を作製した。電気化学的に活性なpoly-ADSAの取り込みにより、複合体のレドックス電気量は最初の値の120%まで増加した。複合体の容量は、水溶液中では98Ah/kgと期待通りの高い値を示したが、炭酸プロピレン中では70Ah/kgと幾分低い値が得られた。この複合体では、非水溶液中での容量増加が今後の検討課題である。

2-3. ポリアニリン類のメタノール酸化触媒としての機能

現在の電気自動車用の燃料電池は水素を燃料としているが、メタノール等の液体を改質することなく直接燃料として用いる事が望ましく、高活性のアノード酸化触媒の開発が必要である。通常白金等の貴金属触媒が用いられるが、本研究では、導電性高分子-貴金属複合によるメタノール燃料電池の高機能化の可能性について検討した。

ボルタンメトリーによる予備的検討では、ポリアニリン-白金複合触媒の使用によりメタノール酸化電流が2~3倍程度増加し、複合触媒の効果が認められた。次いで定電位法を用いて高活性な複合電極を得るための作製条件について詳細に検討した。炭素電極上にポリアニリンを電析させる条件として、各種のプロトン酸についてその効果を検討した結果、硫酸が最も優れていた。これに対して電析電流密度を変化させても、メタノール酸化活性はほとんど変化しなかった。このほかポリマー電析量の効果等についても検討し、最適条件ではメタノール酸化電流が4~5倍程度増加した。

このようにポリアニリン/貴金属複合電極の有用性は明らかとなったが、今後より活性な電極を得るため、貴金属カチオンの取り込みが可能な自己ドーブ型ポリマーを用いる等の検討をする必要がある。

3. おわりに

以上述べてきたように、本研究により当初の研究目的はほぼ達成され、場合によっては期待以上の成果を得る事が出来た。これらの研究成果の詳細は、研究発表の項に記載した論文等に発表されているので、以下はこれらを掲載する事によって報告に替える。なお本報告書のみを読まれる方に内容を理解して頂くため、項目2-1,2-2について本研究と密接に関連する以前の発表論文を参考資料として添付した。

目次

(1) 研究発表

- (1) Electrochemical Behaviors of Polyaniline / Polyaniline-sulfonic Acid Composites, ----- 1
Akira Kitani, Kousuke Satoguchi, Kenji Iwai, Sotaro Ito,
Synth. Met., 102, 1171-1172 (1999)
- (2) Properties of Polyanilines Containing Oxyethylene Units, ----- 3
Akira Kitani, Hiroshi Munemura, Tomoyuki Yamashita, Sotaro Ito,
Synth. Met., 102, 1173 (1999)
- (3) Electrochemical Behaviors of Polyaniline / Poly(aniline-2,5-disulfonic Acid) Composites, ----- 4
Akira Kitani, Kenji Iwai, Sotaro Ito,
Electrochemistry, 67, 1262-1263 (1999)
- (4) Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Platinum Modified Polyaniline Electrodes, ----- 6
Akira Kitani, Tetsuro Akashi, Kenji Sugimoto, Sotaro Ito,
Synth. Met., in press (2001)
- (5) Electrochemical, Optical and Electrical Properties of Polyanilines Containing Oxyethylene Units, ----- 10
Akira Kitani, Hiroshi Munemura, Sotaro Ito,
Ext. Abstr. 196th Electrochem. Soc. and 1999 Electrochem. Soc. Jpn
Joint Int. Meeting, Y1-2117 (1999)
- (6) Electrosynthesis and Properties of Self-doped Poly(aniline-2,5-disulfonic acid), ----- 11
Akira Kitani, Tomoyuki Yamashita, Heqing Tang, Sotaro Ito,
Ext. Abstr. 50th Int. Soc. Electrochem. Meeting, 3B-37 (1999)
- (7) Electrochemical Preparation and Properties of Polyanilines Containing Oxyethylene Units, ----- 12
Akira Kitani, Hiroshi Munemura, Sotaro Ito,
Abstr. 11th Australasian Electrochem. Conf., 122-123 (2000)
- (8) Electrosynthesis of Self-doped Polyanilines from Sulfonated Aniline Derivatives, ----- 14
Akira Kitani, Sotaro Ito,
Abstr. 2000 Int. Symp. Org. React. Tokyo, 262-263 (2000)

- (9) Electrocatalytic Oxidation of Methanol at Platinum Particles ----- 16
 Dispersed Polyaniline Electrodes,
 Akira Kitani, Tetsuro Akashi, Kenji Sugimoto, Sotaro Ito,
 Abstr. Int. Symp. Electrochem. Ordered Interfaces, 45 (2000)
- (10) アニリンジスルホン酸を用いる自己ドーピング型ポリアニリン ----- 17
 の電解合成と性質、
 木谷皓、唐和清、山下智之、井藤壯太郎、
 日本化学会第77秋季年会講演予稿集、22, (1999)
- (11) ポリアニリン／ポリアニリンスルホン酸複合体の ----- 18
 電気化学的挙動、
 木谷皓、岩井賢司、井藤壯太郎、
 電気化学会第67回大会講演要旨集、3M21, (1999)
- (2) 参考資料
- (12) Electrochemical, Optical and Electrical Properties of ----- 19
 Poly-N-heptylanilines,
 Akira Kitani, Hiroshi Munemura, Yoshifumi Ota,
 Ken Takaki, Sotaro Ito,
 Mol. Cryst. Liq. Cryst., 296, 349-356 (1997)
- (13) Highly Sulfonated Polyaniline Electrochemically Synthesized ----- 27
 by Polymerizing Aniline-2,5-disulfonic Acid and Copolymerizing
 it with Aniline,
 Heqing Tang, Akira Kitani, Tomoyuki Yamashita, Sotaro Ito,
 Synth. Met., 96, 43-48 (1998)