

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14195

研究課題名(和文) 鋼板上へのカチオンをドーピングした機能性高分子薄膜の新規電解析出プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of the electrodeposition process for functional polymer films containing cation onto steel sheets

研究代表者

中野 博昭 (NAKANO, Hiroaki)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：70325504

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：支持電解質としてP-トルエンスルホン酸、シュウ酸を用い、電解酸化重合法によりFe上へポリアニリン膜を作製した。重合膜は、pH2～4の溶液では部分的に形成されるのに対して、pH7～10の溶液では全面的に形成され、表面が平滑となった。8～30 A・m<sup>-2</sup>の電流密度では、表面が平滑で耐食性が良好な重合膜が得られたが50 A・m<sup>-2</sup>以上の重合膜は表面が不均一となった。陽極電位が0.4、0.8 Vでは重合膜の形成が不十分であり、2.0 Vでは表面の凹凸が大きくなった。支持電解質としてP-トルエンスルホン酸とシュウ酸の両方を添加すると、重合膜被覆Fe板の耐食性は大きく改善され、密着性も良好であった。

研究成果の概要(英文)：Polyaniline films were formed on an Fe substrate using the oxidative electropolymerization technique at 288 K. Although the polyaniline films were partially formed in solutions of pH 2-4, the films completely formed and their surfaces became smooth when deposited in solutions of pH 7-10. Polyaniline films with smooth surfaces and good corrosion resistance were obtained at 8-30 A・m<sup>-2</sup>, whereas the films obtained at current densities greater than 50 A・m<sup>-2</sup> exhibited non-uniform surface morphologies and poor corrosion resistance. Films obtained at anode potentials of 0.4 V and 0.8 V were not formed completely, and the films formed at an anode potential of 2.0 V exhibited very rough surfaces. In the case of polyaniline films formed in an electrolyte solution containing both p-toluenesulfonic acid and oxalic acid, the Fe exhibited improved corrosion resistance, and the films exhibited good adhesion to the Fe substrate.

研究分野：材料電気化学

キーワード：電解重合 ポリアニリン 鉄 耐食性 シュウ酸 パラトルエンスルホン酸 定電流法 定電位法

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、アニリン、ピロール、ビニル、フェノールのようなモノマーを用いて電解重合を行いそれらの高分子膜を金属基板に形成させる研究が行なわれている。この電解重合法では、高分子の合成および薄膜のコーティングを一段階で進行させることができ、高分子膜を Fe 上に均一に形成できれば、Fe の耐食性を向上させることができる。一般に、電解重合膜の構造と特性は、単量体、支持電解質、電極材料の種類および電解条件などに依存して変化することが知られている。

(2) 電解重合には、酸化重合法と還元重合法があり、Fe 基板上においては、Fe を溶解させないという観点から還元重合法について多くの研究が行われている。例えば、Fe 基板上における 2-ビニルピリジンの電解還元重合に及ぼす電解条件の影響が多数報告されている。一方、酸化重合法により形成されるポリアニリン、ポリピロール等の高分子膜にはドーパントの注入により導電性を付与できるという特長がある。しかし、Fe 上でのポリアニリン重合膜の研究は少なく、可逆電位掃引法、定電位電解法、定電流電解法により重合膜の形成が検討されているが均一な皮膜は得られていない。また、ポリアニリン膜の形態に及ぼす支持電解質、電解電位、電流密度等の電解条件の影響については不明な点が多い。

2. 研究の目的

本研究では、酸化重合法を選択し、単量体としてアニリン、支持電解質として *p*-トルエンスルホン酸、シュウ酸を用い、定電流法、定電位法により Fe 上へのポリアニリン膜の作製を試み、電解重合膜の形態、耐食性に及ぼす電解条件の影響を調査した。

3. 研究の方法

(1) 電解液は、市販の特級試薬を溶媒に溶解させて準備した。単量体としてアニリン、支持電解質として *p*-トルエンスルホン酸( $C_7H_8O_3S$ )、シュウ酸( $(COOH)_2$ )を用い、また溶媒として純水を使用した。pH は水酸化ナトリウム水溶液を添加することにより 2 から 10 に調整した。電解酸化重合は、通電量  $7.6 \times 10^3 C \cdot m^{-2}$  浴温 288 K、無攪拌にて  $8 A \cdot m^{-2}$  から  $100 A \cdot m^{-2}$  の定電流電解または 0.4 V から 2.0 V の定電位電解により行なった。なお、一部の実験では、通電時間 240 s または 250 s で電解を停止した。陽極には 10 mm φ の円盤状 Fe 板、陰極には 20 mm × 10 mm の角型 Pt 板を用いた。電解重合の前処理としては、Fe 板をバフ研磨により鏡面仕上げした後、アセトン溶液中で 10 min 間の超音波脱脂を行い、酸洗、アルカリ電解脱脂、酸洗を行なった。電解重合の後、直ちに純水で洗浄して 24 h 減圧乾燥した。

(2) 重合膜の形態および構造はそれぞれ走査

型電子顕微鏡(SEM)およびフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)により調べた。FT-IR は、島津製作所製の高感度反射測定装置(RAS-800)を用いて、試料への平均入射角 70°にて測定した。ポリアニリン膜を被覆させた Fe 板を 303 K の 3 mass% NaCl 水溶液に大気中で 3 時間浸漬した後、-0.8 V から 0.9 V へ電位掃引法により  $20 mV \cdot min^{-1}$  の速度で電位を変化させ分極曲線を測定した。

4. 研究成果

(1) 単量体であるアニリンを含む各種 pH の電解液において 1.5 V で 240 s 間定電位電解を行なった際の電流密度の経時変化を調べた。図 1 に示すように、何れの pH においても、電流密度は初期に大きく、電解時間の経過に伴い徐々に低下し、ほぼ一定の値となった。100 s 以降では、電流密度に及ぼす pH の影響はほとんど見られないが、10 s までの電解初期に着目すると、pH が高い程、電流密度は小さかった。電解時間の経過に伴い電流密度が低下する要因としては、重合膜の形成により皮膜抵抗が大きくなることが考えられる。なお、pH=2 および pH=4 の電解液においても同様の実験を行なったが、電解時間 100 s 以降においても電流密度は  $1500 A \cdot m^{-2}$  から  $2000 A \cdot m^{-2}$  の高いままであった。

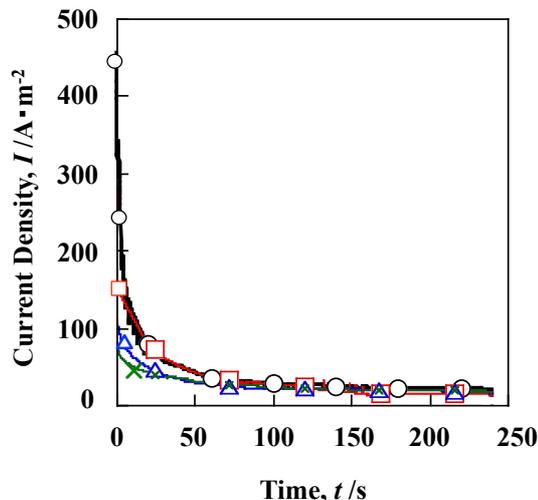


図 1. 単量体であるアニリンを含む各種 pH の電解液において 1.5 V で 240 s 間定電位電解を行なった際の電流密度の経時変 [○pH 5, □ pH 6, △pH 7, ×pH 10]

(2) アニリンを含む pH=10 の電解液において各電位において 240 s 間定電位電解を行なった際の電流密度の経時変化を調べた。図 2 に示すように、1.5 V および 2.0 V の電解では、電流密度は電解初期に大きく低下し、50 s 以上でほぼ一定となった。その一定となった電流密度を比較すると 2.0 V の方が、1.5 V の場合より高かった。一方、0.4 V および 0.8 V の電解では、初期より電流密度は低くほぼ一定であった。

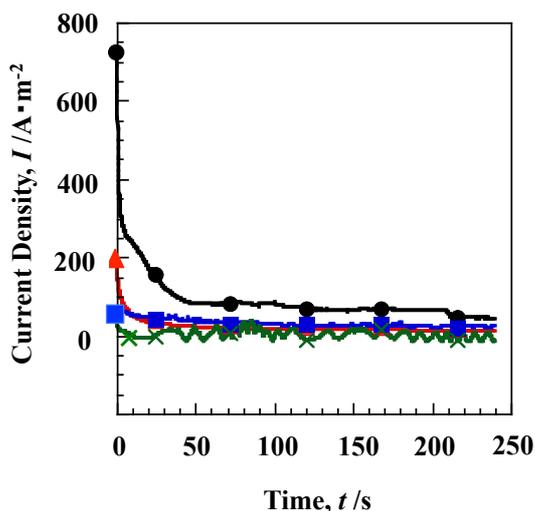


図 2. アニリンを含む pH=10 の電解液において各電位において 240 s 間定電位電解を行なった際の電流密度の経時変化[●2.0 V, ▲1.5 V, ■0.8 V, ×0.4 V vs.NHE]

(3) 各電位における定電位電解により得られた重合膜の分極曲線を調査した。図 3 に示すように、何れの電位で得られた重合膜とも、アノード電流密度は、重合膜無しの場合より低下しており、Fe の耐食性は、重合膜の形成により向上していることが分かる。電位毎の違いに着目すると、アノード電流密度は 1.5 V で形成された皮膜が最も小さく、次に 2.0 V, 0.8 V および 0.4 V の順で小さかった。このアノード電流密度が 1.5 V で小さくなることは、図 2 に示す電解時の電流密度の経時変化と表面形態とほぼ対応している。すなわち 1.5 V では、電解初期に電流密度が大きく低下し、表面が平滑になっていることから良好な重合膜が形成されていることが予想される。ポリアニリンの電解重合においては、pH=7 の中性溶液では 0.4 V から 0.5 V で、塩酸または硫酸を含む酸性溶液では 0.6 V から 0.7 V

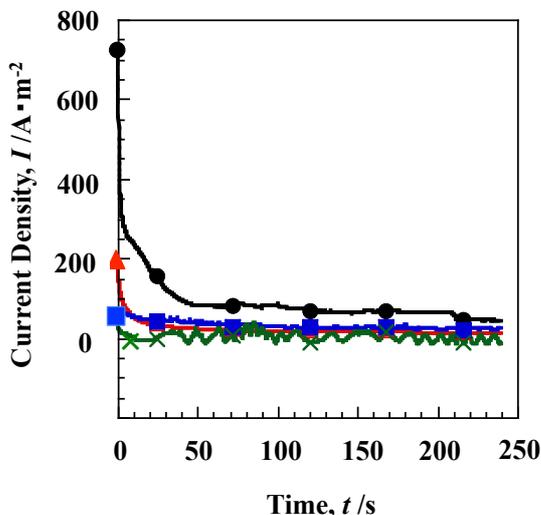


図 3. 各電位における定電位電解により得られた重合膜の分極曲線[○Film-free, ◇0.4 V, ■0.8 V, ▲1.5 V, ●2.0 V vs.NHE]

で膜の形成が開始し、電位が貴になりすぎると酸素発生が生じることが報告されている。本研究の 0.4 V および 0.8 V での定電位電解では、初期より電流密度が低くほぼ一定であることから(図 2), 重合膜の形成速度が遅いことが予想される。また、2.0 V の電解では凹凸のある形態となることから、ポリアニリン膜形成のための過電圧は、陽極電位 0.4 V および 0.8 V では若干不足しており、2.0 V では逆に大きすぎると考えられる。

(4) 各電位における定電位電解により得られた重合膜の分極曲線を調べた。図 4 に示すように、何れの電位で得られた重合膜とも、アノード電流密度は、重合膜無しの場合より低下しており、Fe の耐食性は、重合膜の形成により向上していることが分かる。電位毎の違いに着目すると、アノード電流密度は 1.5 V で形成された皮膜が最も小さく、次に 2.0 V, 0.8 V および 0.4 V の順で小さかった。このアノード電流密度が 1.5 V で小さくなることは、図 2 に示す電解時の電流密度の経時変化と表面形態とほぼ対応している。すなわち 1.5 V では、電解初期に電流密度が大きく低下し、表面が平滑になっていることから良好な重合膜が形成されていることが予想される。

ポリアニリンの電解重合においては、pH=7 の中性溶液では 0.4 V から 0.5 V で、塩酸または硫酸を含む酸性溶液では 0.6 V から 0.7 V で膜の形成が開始し、電位が貴になりすぎると酸素発生が生じることが報告されている。本研究の 0.4 V および 0.8 V での定電位電解では、初期より電流密度が低くほぼ一定であることから(図 2), 重合膜の形成速度が遅いことが予想される。また、2.0 V の電解では凹凸のある形態となることから、ポリアニリン膜形成のための過電圧は、陽極電位 0.4 V および 0.8 V では若干不足しており、2.0 V では逆に大きすぎると考えられる。

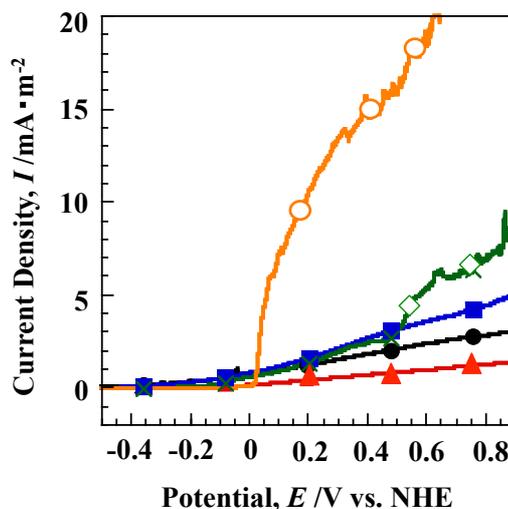


図 4. 各電位における定電位電解により得られた重合膜の分極曲線[○Film-free, ◇0.4 V, ■0.8 V, ▲1.5 V, ●2.0 V vs.NHE]

(5) アニリンを含む pH=10 の電解液において各電流密度において 250 s 間定電流電解を行なった際の電位の経時変化を調査した。図 5 に示すように、 $8 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  から  $30 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  の電流密度では、電位の経時変化はほとんど見られず、初期より一定の値となった。それに対して、 $50 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  では、電解時間の経過に伴い、電位は若干、貴側に移行し、 $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  では、更に大きく貴側に移行した。この電位の貴側への移行は、重合膜の皮膜抵抗の増加に起因していると考えられる。

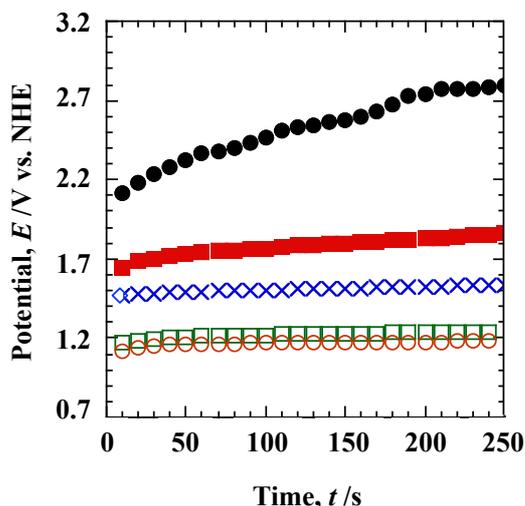


図 5. アニリンを含む pH=10 の電解液において各電流密度において 250 s 間定電流電解を行なった際の電位の経時変化[○ $8 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , □ $10 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , ◇ $30 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , ■ $50 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , ● $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ]

(6) 各電流密度における定電流電解により得られた重合膜の FT-IR スペクトルを調べた。何れの電流密度で得られた重合膜とも、波数  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1500 \text{ cm}^{-1}$  および  $1250 \text{ cm}^{-1}$  付近に吸収ピークが見られた。 $1600 \text{ cm}^{-1}$  および  $1500 \text{ cm}^{-1}$  付近の吸収ピークは、ポリマー主鎖のキノンおよびベンゼンユニットの環伸縮振動によるものであり、 $1250 \text{ cm}^{-1}$  付近の吸収ピークは C-N 結合の伸縮振動に対応し、何れもポリアニリンに起因していると考えられる。また、何れの電流密度で得られた重合膜とも、波数  $1000 \text{ cm}^{-1}$  付近に強い吸収ピークが見られた。このピークは、S-O 結合の伸縮振動に対応しており、支持電解質として添加している *p*-トルエンスルホン酸によるものと考えられる。このように、電流密度にかかわらず *p*-トルエンスルホン酸の一部を含むポリアニリン膜が形成されていることが予想される。また、吸収ピークを示す波数に及ぼす電流密度の影響は特に見られず、重合膜への結合種は電流密度に係わらず同一と考えられる。

(7) 各電流密度における定電流電解により得られた重合膜の分極曲線を調べた。図 6 に示すように、何れの電流密度で得られた重合膜とも、アノード電流密度は、重合膜無しの場合より低下しており、Fe の耐食性は、重合膜の形成により向上していることが分かる。電

流密度による相違をみると、分極のアノード電流密度は  $10 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  の電解で得られた重合膜が最も小さく、次に  $8 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $30 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  の順で小さく、 $50 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  および  $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  で得られた重合膜ではやや大きくなった。この結果は、重合膜の表面性状と対応している。すなわち、表面が平滑である  $8 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  から  $30 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  での重合膜の方が、表面が不均一である  $50 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  および  $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  での重合膜より耐食性が良好となった。以上の結果は、支持電解質として *p*-トルエンスルホン酸を用いたものであるが、何れの重合膜においても 3 mass% NaCl 水溶液に 3 h 浸漬すると、重合膜が剥離し易いことが目視観察の結果、分かった。ポリアニリン膜の密着性が悪い原因は現状不明であるが、本研究の電解重合は酸化重合であるため、重合時に素地 Fe の溶解が予想され、これがポリアニリン膜の密着性に悪影響を及ぼしていることも考えられる。

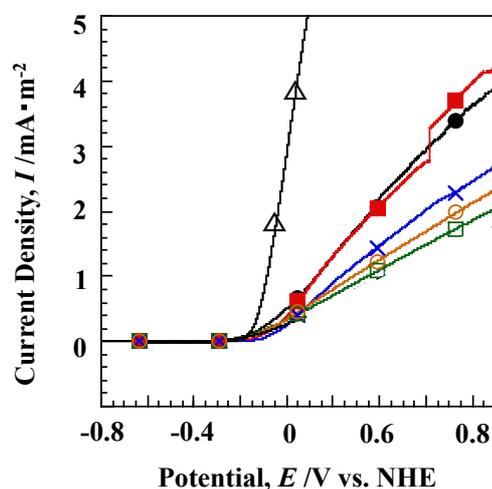


図 6. 各電流密度における定電流電解により得られた重合膜の分極曲線[△Film-free, ○ $8 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , □ $10 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , × $30 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , ■ $50 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , ● $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ]

(8) 素地の Fe と反応して Fe の溶解を抑制することが期待されるシュウ酸を支持電解質として添加し、電解重合を行なった。支持電解質として *p*-トルエンスルホン酸とシュウ酸の両方を添加した溶液から各電流密度における定電流電解により得られた重合膜の表面 2 次電子像を図 7 に示す。重合膜の表面は、何れの電流密度においても、部分的に凹凸は見られるが総じて平滑となった。

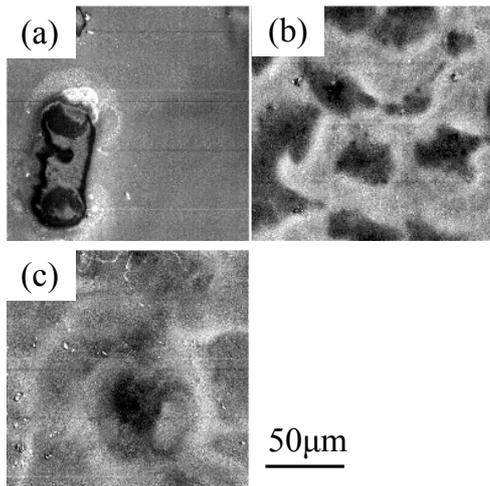


図 7. 支持電解質として *p*-トルエンスルホン酸とシュウ酸の両方を添加した溶液から各電流密度における定電流電解により得られた重合膜の表面 2 次電子像[(a)  $8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , (b)  $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , (c)  $30 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ]

(9) 支持電解質として *p*-トルエンスルホン酸とシュウ酸を添加した溶液において各電流密度において定電流電解により形成させた重合膜の分極曲線を調査した。図 8 に示すように、何れの電流密度で形成した重合膜とも、アノード電流密度は、重合膜無しの場合より低下しており、Fe の耐食性は、重合膜の形成により向上した。アノード電流密度は重合膜形成時の電流密度  $30 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  の場合が最も小さく、 $8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で最も大きくなった。この順序は、重合膜形成時の電位の経時変化と対応しており、電流密度  $30 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で最も電位が貴側に移行しており、 $8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で貴側への移行が最も小さかった。支持電解質として *p*-トルエンスルホン酸のみを添加した場合(図 6)と比較すると、電流密度  $30 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で形成させた重合膜のアノード電流密度はより低くなっており、Fe の耐食性改善効果が大きかった。Pt 上でのポリアニリン電解重合膜では、ストークス半径が  $0.3 \text{ nm}$  以上の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンは透過できないことが報告されており、本研究においても Fe 基板から溶解した  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの重合膜中の透過が抑制されるため Fe の耐食性が改善されたと考えられる。先にも述べたように、支持電解質として *p*-トルエンスルホン酸を用いた場合(図 6)とシュウ酸を用いた場合の耐食性を比較すると、*p*-トルエンスルホン酸を用いた方が Fe の耐食性改善効果が大きかった。これは、*p*-トルエンスルホン酸を用いた方が、重合膜が平滑になっており欠陥が少ないため、 $\text{Fe}^{2+}$  イオンの重合膜中の透過がより抑制されるためと考えられる。*p*-トルエンスルホン酸とシュウ酸の両方を添加した場合、重合膜を 3 mass% NaCl 水溶液に 3 h 浸漬しても剥離は観察されず、重合膜の密着性は良好であった。以上の結果より、支持電解質として *p*-トルエンスルホン酸およびシュウ酸を添加

して電解重合を行なうと、ポリアニリン膜被覆 Fe 板の耐食性および密着性を両立出来ることが分かった。

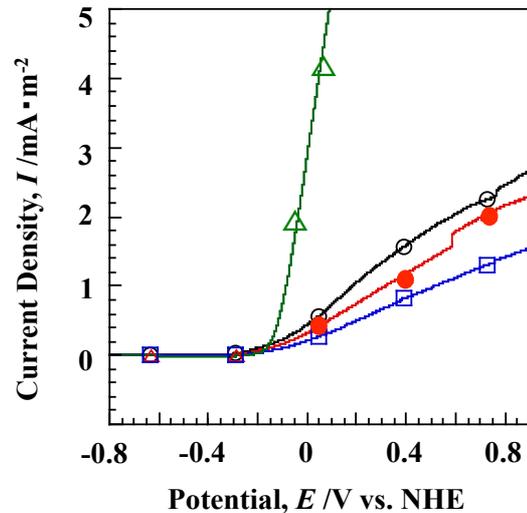


図 8. 支持電解質として *p*-トルエンスルホン酸とシュウ酸を添加した溶液から各電流密度において定電流電解により形成させた重合膜の分極曲線[ $\Delta$  film-free,  $\circ$   $8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $\bullet$   $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $\square$   $30 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ]

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① Hiroaki Nakano, Keichi Hayashi, Satoshi Oue, Shigeo Kobayashi, Effects of Electrolysis Conditions on the Morphologies and Corrosion Resistances of Polyaniline Films Formed on Fe by Electropolymerization, MATERIALS TRANSACTIONS, vol.57, No.8(2016) pp.1319-1326, 査読有り  
doi:10.2320/matertrans.M2016083

② 中野博昭, 林啓一, 大上悟, 小林繁夫 鉄上でのポリアニリン電解重合膜の形態、耐食性に及ぼす電解条件の影響  
日本金属学会誌 第 80 巻 第 2 号 157~164 頁 (2016 年 2 月), 査読有り  
doi:10.2320/jinstmet.J2015048

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：

種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K001417/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中野博昭 (NAKANO Hiroaki)  
九州大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号：70325504

### (2) 研究分担者

大上 悟(OUE Satoshi)  
九州大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号：90264085

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

### (4) 研究協力者

( )