The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	電解重合法による導電性高分子の成長形態の制御
Author(s)	岡田, 昌之; 多田, 和也; 小野田, 光宣
Citation	電気材料技術雑誌. 2011, 20(1), p. 41-47
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/76864
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

電解重合法による導電性高分子の成長形態の制御

岡田　昌之，多田　和也，小野田光宣

兵庫県立大学　大学院工学研究科　電気系工学専攻　〒671-2280 兵庫県姫路市書写 2167

電解重合法によって導電性高分子を合成するときに見られる特徴的な成長形態について調べた。成長形態は，ラジカルカチオンのカップリング反応とそれに続く脱プロトン化反応に深く関係しており，支持電解質の種類や濃度，用いた溶媒により突然様子を変える。すなわち，親電子置換カップリング反応が支配的な場合には，三次元の成長形態が観測され，ラジカルカップリング反応が支配的となれば，二次元成長形態が観測される。そして成長形態は，成長形態は，電解重合の定電流値を変えることで比較的容易に制御でき，導電性高分子を用いたニューロン型デバイスから成る分子通信研究の指針が得られた。

キーワード：導電性高分子,ポリピロール，ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)，電解重合，成長形態制御，節点数制御

Control of Growth Pattern of Conductive Polymers Using Electrolysis Polymerization

Masayuki OKADA, Kazuya TADA, and Mitsuyoshi ONODA

Department of Electrical Engineering and Computer Sciences, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan

A feature growth pattern of the conjugated polymer synthesis by the electrolysis polymerization method was examined. The growth pattern relates deeply to the coupling reaction of the radical cation and the deprotonation reaction following it, and changes suddenly by the kind and the concentration of the supporting electrolyte and the solvent used. That is, when the electrophilic substitution coupling reaction becomes predominant, three-dimensional growth pattern is observed and when the radical coupling reaction becomes predominant, two dimension growth pattern is observed. In addition, the growth pattern can be comparatively easily controlled by changing the value of the polymerization constant current, and it is considered that the indicator that the molecular communication research and development with the neuron type devices that used conjugated polymers was obtained. .

Keywords：conductive polymers, polypyrrole, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), electrolysis polymerization, control of growth morphology, node number control,

1. まえがき

自然界の中で最も高度な機能を有しているのは人類であるが，植物や動物からなる生物の持つ優れた機能を真似ると言う考えは当然の姿であろう。生体の神経／筋肉系の動作では，神経からの微弱な電気パルスが筋小胞体からカルシウム（Ca）イオンの放出を促し，アデノシン三燐酸（ADP）の加水分解エネルギーを使って蛋白質であるアクチンとミオシンが引き合うことで筋肉が収縮すると説明されている。生体内では官能基の受けた刺激を協奏反応により増幅して巨視的挙動を制御できる機能が備わっている[1]。従って，生体機能としての分子シンクロナイゼーションを人工的に構築することができれば，人工筋肉の実現も可能であると考える。例えば，図１に示すように導電性高分子をフラクタルの形態で成長させると，フラクタル成長は生体の神経系におけるニューロン類似の形態をしているので先端同士を接続することにより情報を伝送することが可能であろう。言い換えれば，外部刺激によりこの接続を制御することができれば，分子を介した情報通信システムの構築が可能になる。また，導電性高分子の電解（酸化／還元）によるアクチュエーション機能を利用することで生態系の分子モータを模擬した機能発現の源を追求が可能となる。機能の源となる様々な異種界面における電荷輸送，分子配列などを分子の形状，分子のベクトル（大きさと方向），分子の密度など幾何工学という観点から検討することにより，生命体システムを念頭に置いた分子設計，材料設計が可能となるであろう。いずれにしても，反応点では電極との電子の授受を伴うモノマーと電解質イオンそれに溶媒が関与するダイナミックな分子の動きがあるはずである。問題を複雑にしているのは，電解重合が電極近傍の限られた場所で進行す

る不均一系の反応であり，反応点へのモノマーや電解質イオンの供給を考えなければならないことがあげられる。

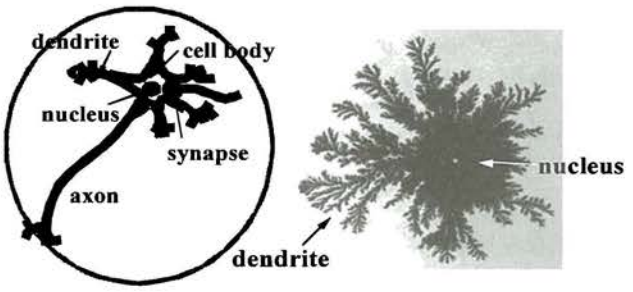

図1. 電解重合法で得たフラクタルパターン状のニューロン型導電性高分子（ポリピロール, PPy）
Fig. 1 Newron type conducting polymer (polypyrrole, PPy) of fractal pattern like obtained from electrochemical polymerization technique.

電解重合のフラクタル成長形態は[2]，自然界の様々なところで見られるが，神経線維，特にニューロンの先端部の形とも類似している[3]。従って，広葉状の導電性高分子をニューロンの核部に対応させると，針葉導電性高分子はニューロンの樹状突起（軸策）とみなせる。この知見をもとに特定の枝を選択的に成長させ，針葉状導電性高分子の先端同士を接触させることができる。接続される針葉状導電性高分子の本数，長さ，太さなどは重合条件に依存する。現状では，広葉状導電性高分子のどの箇所から針葉状導電性高分子が発生するかは特定できないが，フラクタル成長の形状，方向，大きさなどは制御可能になっている。このような接続を多数のニューロン型導電性高分子間で行えば，ネットワーク化が行われ，ニューラルネットワークを形成する素子となる[4]。ニューロン型導電性高分子では，特定の枝を選択的に成長させてニューロン先端（針葉状導電性高分子）同士を接触し，ドープあるいは脱ドープに伴う導電性の変化を利用して情報の符号化を行い，分子通信類似の情報受信システムの構築を行う。すなわち，針葉状導電性高分子はニューロンの軸策に対応するので，核部に対応する広葉状導電性高分子との間でシナプス類似の働きをさせることができる。この場合，ネットワークを流れる信号に応じて針葉状導電性高分子の導電率が変化するなら，シナプスを介して情報の授受，学習効果が付与される。同種導電性高分子のニューロン先端同士を接続すると，双方向の情報伝達が可能になる。一方，電子状態が大きく異なる異種ニューロン型導電性高分子の接触では，情報を一方向へ伝送する情報伝達が実現できる。針葉状導電性高分子が発生する箇所と節点数を確実に制御する技術の開発が鍵となるので，電気化学的性質からの検討が中心となる。

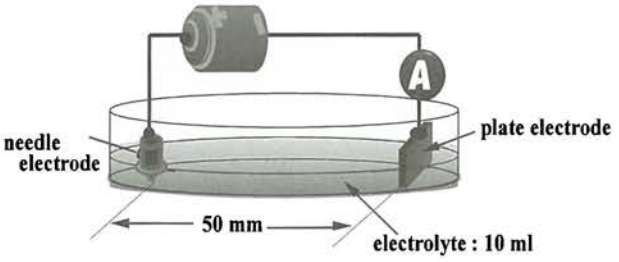

図2. 針－平板電極構成とした電解セル
Fig. 2. Electrolysis cell with needle – plane electrode constitution.

筆者らは，導電性高分子のネットワーク化や形態制御，言い換えれば導電性高分子を用いた分子通信や分子機械の基礎研究を念頭において最近，図 2 に示す針－平板電極構成とした電解セル用いてピロールの電気化学的重合（電解重合）を行い，重合条件（溶媒の種類，支持電解質の種類や濃度など）が PPy の成長形態に及ぼす影響について調べている[5]。電解重合条件も個々の導電性高分子によって多様性があるが，その理由も明確になっていない。ここでは，電解重合における分子や電子の動きを反応に及ぼす諸因子の影響から調べ，PPy の成長形態との関係を検討した。

2.　電解重合反応

電解重合法による導電性高分子合成の反応機構は，電解液の組成や電解条件など種々の諸因子が非常に複雑に電極反応と関与しているため明確には解明されていない。したがって，重合反応条件は個々の導電性高分子について異なっており，最適条件が経験的に採用されている。いずれにしても電解重合法では，電極と電解液界面において電子の授受を伴うモノマーと電解質イオン，それに溶媒が関与する分子のダイナミックな動きが生じているはずである。

定性的には次のような反応機構が一般に受け入れられている。一般に，電解重合反応によって2～2.5個の電子が消費され，そのうち2個は重合反応に，残りはドーピングに使われる。その結果，重合に使われた電子の数に相当するプロトン（H^+）が重合液に蓄積することになる。したがって，重合反応はモノマーからの電子の引き抜きによって起こり，生成したラジカルカチオン（陽イオン）を活性種とするカップリングと脱プロトン反応が繰り返されて進行するものと考えられる。

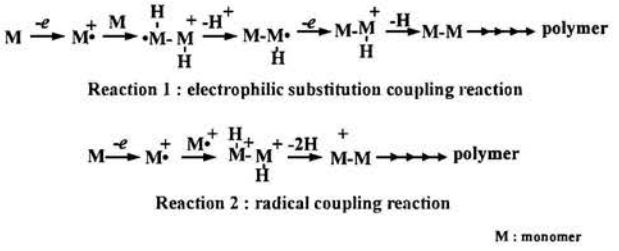

図3. 電解重合反応
Fig. 3. Electrochemical polymerization reaction.

図 3 に考えられる重合反応を示す。反応 1：親電子置換カップリング反応あるいは反応 2：ラジカルカップリング反応のどちらかであると考えられるが，得られた重合体が不溶不融で構造解析が困難なこと，また重合反応は電極近傍の限られた場所で進行する不均一形の反応で，その場所へのモノマーや電解質イオンの供給を考慮しなければならないため重合反応機構そのものが非常に複雑となり統一的な見

解は得られていない。すなわち，電解重合は電圧印加による電解液中のモノマーの酸化反応あるいは還元反応により開始し，芳香族化合物のラジカルカチオンあるいはラジカルアニオンが生成され，その後，カップリング反応と脱プロトン化を繰り返して重合が進行すると考えられる。電解重合反応に及ぼす溶媒，支持電解質，重合電圧，重合温度など種々の支配的因子の影響ついては十分に明らかになっていないが，たとえばモノマーにより低い電圧で溶媒が電気化学反応を開始するのは避けなければならない。従って，重合しようとするモノマーの種類によって溶媒のドナー数を考慮して選ぶ必要がある。

3. 実験方法

実験に使用した針－平板電極構成電解セルの概略図を図2に示す。Ni製の針－平板電極構成とし，電極間距離は5 cmで直径7 cm，高さ1.5cmのdishに設置した。平板電極の面積は0.3 cm^2電解液の量は10 mlとし，その組成は主として，モノマーにPyrrole，支持電解質にtetra-*n*-butylammonium *p*-toluene sulfonate，(n-Bu)$_4$*p*-TS，溶媒にCH_3CNを用い，電極間に0.1～3mAまでの定電流を印加して電解重合し，PPyの成長形態の様子を観察した。必要に応じて支持電解質をtetra-*n*-butylammonium tetrafluoroborate，(*n*-Bu)$_4BF_4$，tetra-*n*-butylammonium perchlorate，(*n*-Bu)$_4ClO_4$，溶媒をCH_3NO_2，$C_6H_5NO_2$，propyrene carbonate，C_6H_5CNなどに替えて実験を行った。溶媒はいずれも無水で東京化成から購入した。支持電解質塩は東京化成で充分真空乾燥して水分の影響を極力除去している。

4. 実験結果および検討

〈4·1〉PPy の成長形態の制御　針－平板不平等電界下で針電極を陽極として電解重合を行うと，高電界部の針電極先端から PPy の重合を開始し，時間経過につれて PPy は対向平板電極に向かって成長しながら特有の形態を示しながら重合が進行する。溶媒を炭酸プロピレン(PC)，支持電解質を(n-Bu)$_4$*p*-TS 0.01 mol/*l* とし，Py 濃度を 0.01 および 0.1 mol/*l* として調製した二つの重合液（10 m*l*）を用意し，Py 濃度を重合の途中で変えて PPy を成長させた。

図 4 は，Py 濃度を 0.01 mol/*l* とした重合液で定電流電解重合（0.1 mA）を開始し，通過電荷量 1.5 C において Py 濃度が 0.1 mol/*l* である重合液に変えたとき，種々の通過電荷量で撮影した PPy 成長の様子を示す。

図5は，Py濃度を0.1 mol/*l*とした重合液で定電流電解重合（0.1 mA）を開始し，通過電荷量1.5 CにおいてPy濃度を0.01 mol/*l*に変えたとき，種々の通過電荷量で撮影したPPy成長の様子を示す。通過電荷量1.5 Cで一旦回路を開放し，その間にdish内の重合液をピペットで抜き取り，Py濃度の異なる重合液に入れ替えた。5分程度静置した後，再び電流（0.1 mA）を印加した。Py濃度を0.01から0.1 mol/lに切り替えることで広葉状PPyから針葉状PPyが生えたような形態を期待したが，図4に示すように，(step1)においても(step2)においても広葉状PPyが形成された。注意深く観察すると，高Py濃度に変えたとき広葉状PPyの周囲に突起状のPPyを生じたが，その突起尖端から成長せずに面状に広がることが分かった。PPyは通過電荷量10 Cにおいて大きさが約40 mmで，周囲がギザギザした木の葉のような形態に成長した。

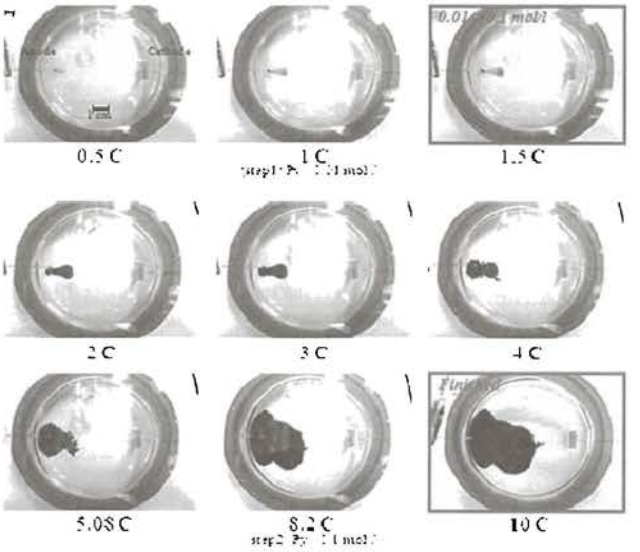

図 4. Py 濃度による PPy 成長形態の制御（I）.
Fig. 4. Control of PPy growth morphology based on Py concentration (I).
applied current : DC 0.1 mA , monomer : pyrrole ,
propylene carbonate / 0.01 mol/*l* (n-Bu)$_4$*p*-TS, volume : 10 m*l* , (step1) : Py 0.01 mol/*l* : , (step2) : Py 0.1 mol/*l*.

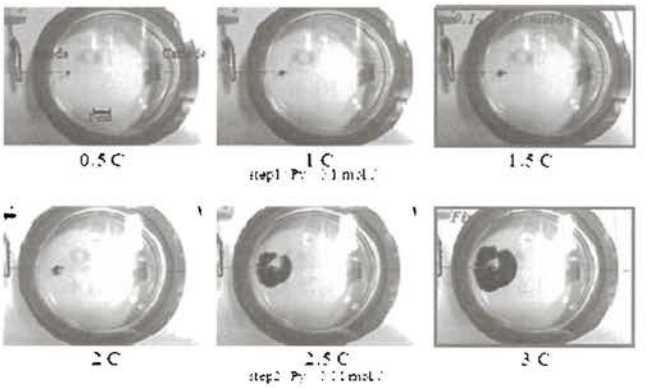

図 5. Py 濃度による PPy 成長形態の制御（II）.
Fig. 5. Control of PPy growth morphology based on Py concentration (II).
applied current : DC 0.1 mA , monomer : Pyrrole ,
propylene carbonate / 0.01 mol/*l* (n-Bu)$_4$*p*-TS, volume : 10 m*l* , (step1) : Py 0.1 mol/*l* : , (step2) : Py 0.01 mol/*l*.

図 5 の場合は，高 Py 濃度で針葉状 PPy をつくり，低 Py 濃度に変えることで PPy 尖端から広葉状 PPy を成長させることを考えた。実際におこなってみると針葉状 PPy 成長に続いて広葉状 PPy 成長が観察されたが，針葉状 PPy の尖端からでなく針電極尖端から重合反応は生じており，期待した針葉状 PPy 尖端から広葉状 PPy が拡がる形態は，全く観察されなかった。

図6は，図4および5に示した重合終了時のPPyを別の角度から撮影した写真を示す。Py濃度を0.01から0.1 mol/*l*に変えた図4の場合，溶液中への成長はほとんどなく，PPyはdish底

面を伝って成長した。一方, Py濃度を0.1から0.01 mol/*l*に変えた図5の場合は，重合液中の成長とdish底面に沿った成長の両方が観測され，針葉状および広葉状PPyを重ね合わせたような形態であることが分かった。

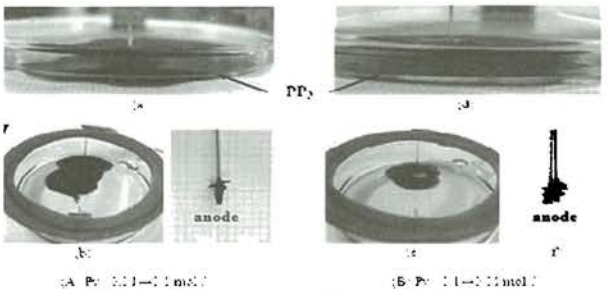

図 6. PPy 成長の様子（通過電荷量 10 C）.
Fig. 6. Appearance of PPy growth (amount of passage charge 10 C).
(a) (b) (c) : PPy grew on a dish bottom , (d) (e) (f) :PPy grew on a dish bottom and in polymerization liquid.

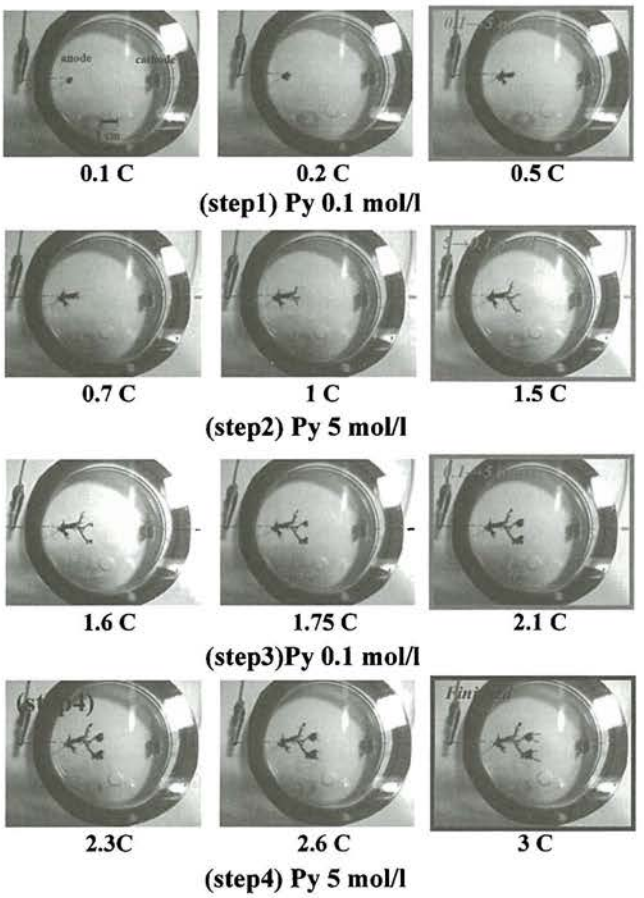

図 7. Py 濃度による PPy 成長形態の制御（III）.
Fig. 7. Control of PPy growth morphology based on Py concentration (III).
applied current : DC 1 mA , monomer : Py , acetonitrile / 0.01 mol/*l* (n-Bu)$_4$*p*-TS, volume : 10 m*l* , (step1) : Py 0.1 mol/*l* : , (step2) : Py 5 mol/*l*, (step3) : Py 0.1 mol/*l* : , (step4) : Py 5 mol/*l*.

溶媒を propyrene carbonate としたとき，Py 濃度が 10～15 mmol/*l* で劇的に形態が変化していることから類推して針葉状と広葉状の中間の形態をつくりにくいと思われる。一方，溶媒を acetonitrile とした時には，propyrene carbonate の場合と比較して形態変化は緩やかである。この事実は溶媒の種類によって形態変化が微妙に異なることを示唆している。

溶媒をアセトニトリル，支持電解質は(n-Bu)$_4$*p*-TS 0.01 mol/*l*, Py 濃度は 0.1 および 5 mol/*l* とした二通りの重合液(10 m*l*) を用意し，定電流電解重合（1mA）を実施して，途中で重合液を入れ替えて通過電荷量 3 C まで重合した。Py 濃度は, 0.1 mol/*l* で開始し, 0.5 C で 5 mol/*l*, 1.5 C で 0.1 mol/*l*, 2.1 C で 5 mol/*l* に順々に切り替えて PPy 成長の様子を観察した。図 7 はこのときの各通過電荷量における PPy の様子を示す。同図に示すように, PPy は広葉状と針葉状の異なった形態が交互に繰り返されて成長した。すなわち，広葉状 PPy から針葉状 PPy が成長し，続いてその尖端に広葉状 PPy が生じた。さらにその続きに数本の針状 PPy が成長した。したがって，Py 濃度を変えることで PPy の形態制御が行えることが明らかとなった。

電解重合法による導電性高分子合成は，電解液の組成や電解条件など種々の諸因子が非常に複雑に電極反応と関与しているため明確には解明されていないのが現状である。ここでは定電流電解重合の定電流値を種々変化させて，PPy の成長形態の制御を試みた。

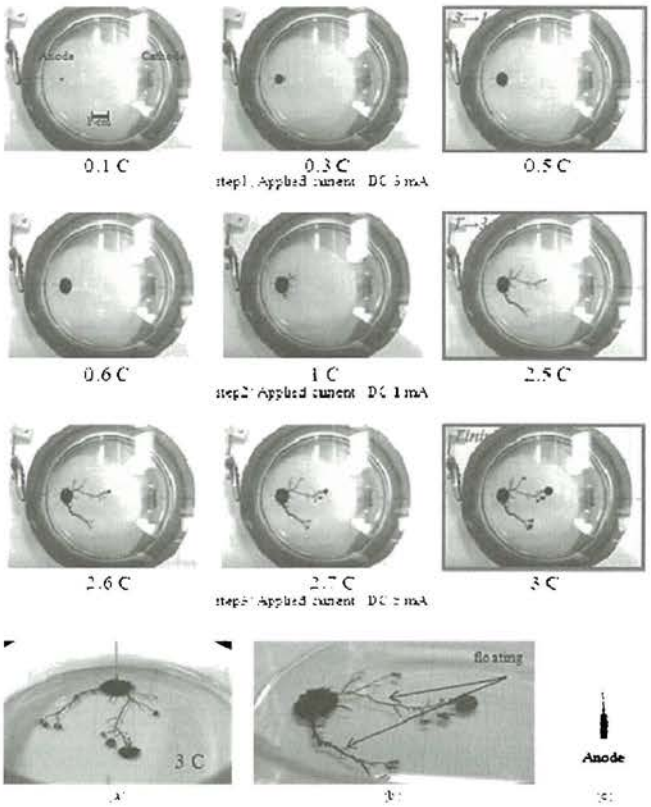

図 8. 印加電流による PPy 成長形態の制御（I）.
Fig. 8. Control of PPy growth morphology based on applied current (I).
Py : 5 mol/*l* , acetonitrile / 0.01 mol/*l* (n-Bu)$_4$*p*-TS, volume : 10 m*l* , (step1) : DC 3 mA , (step2) : DC 1 mA , (step3) : DC 5 mA , (a) (b) (c) : PPy after polymerization.

図 8 は，印加電流を 3, 1 および 5 mA と順番に変化させて定電流電解重合を実施したとき，適当な通過電荷量で撮影した PPy 成長形態を示す。溶媒はアセトニトリル，支持電解質は(n-Bu)$_4$*p*-TS 0.01 mol/*l*, Py 濃度は 5 mol/*l* として調製した重合液（10 m*l*）を用いた。電流値を変えるのは通過電荷量

0.5 および 2.5 C で回路を一時開放し，5～10 分間静置してから再び電流を印加した。図 8 に示した PPy は，広葉状，針葉状および広葉状と段々に成長形態が変化しており，重合電流を変えることで形態制御が可能であることが確認される。また，同図(a), (b)および(c)に重合終了後の PPy を示す。PPy の広葉状の部分は dish 底面にしっかり張り付いており，針葉状の部分は底面から浮いていたが，これらの写真からその様子がうかがわれる。

図 9 は，溶媒を acetonitrile，支持電解質を$(n\text{-}Bu)_4p\text{-}TS$ 0.01 mol/*l*, Py 濃度を 5 mol/*l* とした重合液で定電流電解重合を実施し，適当な通過電荷量で撮影した PPy 成長形態を示す。ただし，通過電荷量が 0.3, 1.3 および 2 C に達したとき重合電流を 3 mA→1 mA→5 mA→1 mA と順番に変化させた。

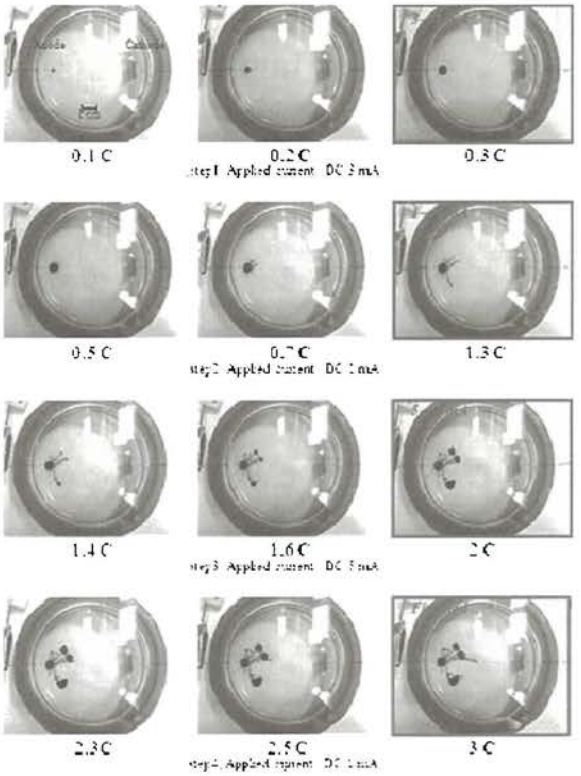

図 9. 印加電流による PPy 成長形態の制御（II）.

Fig. 9. Control of PPy growth morphology based on applied current (II). Py : 5 mol/*l*, acetonitrile / 0.01 mol/*l* $(n\text{-}Bu)_4p\text{-}TS$, volume : 10 m*l*, (step1) : DC 3 mA, (step2) : DC 1 mA, (step3) : DC 5 mA, (step4) : DC 1 mA.

図 10 は同一組成の重合液で定電流電解重合を実施し，通過電荷量が 1, 1.5 および 3.5 C において重合電流を 1 mA→5 mA→1 mA→5 mA と順番に変化させて得た PPy の成長の様子を示す。印加電流を変えるときは回路を一旦開放した。

図 9 および図 10 に示すように，重合電流を 1 mA としたときは広葉状 PPy が得られ，3 あるいは 5 mA としたときは針葉状 PPy が得られた。重合終了までに PPy は広葉状形態と針葉状形態が交互に連なったような形態に成長した。これらの結果から，重合電流を比較的大きな値から小さな値に変化させても，反対に比較的小さな値から大きな値に変化させても，PPy の形態制御は可能であることが分かった。

PPy を形態制御するために Py 濃度を変える方法と印加電流を変える方法の二種類を試みた。いずれの方法でも期待した成長形態を得ることができた。印加電流を変える方法は，反応系外部から操作できるためより容易である。

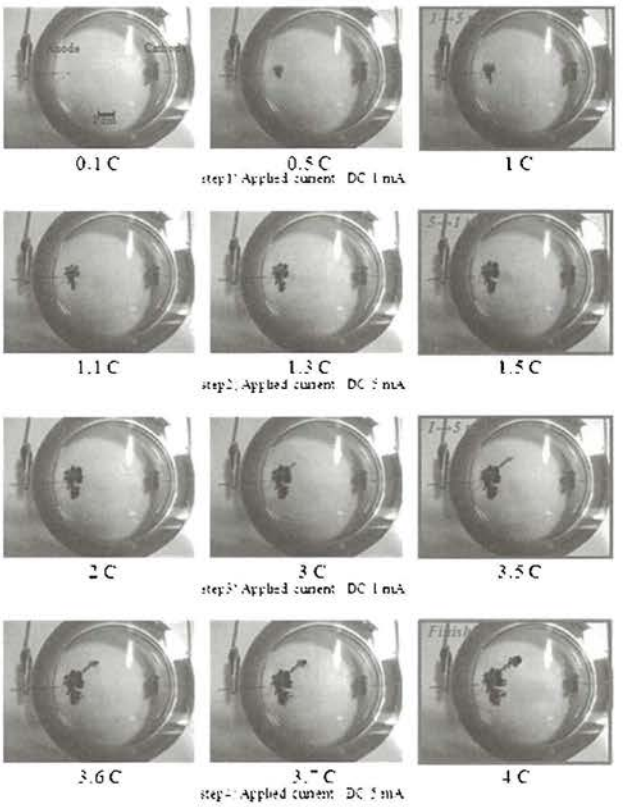

図 10. 印加電流による PPy 成長形態の制御（III）.

Fig. 10. Control of PPy growth morphology based on applied current (III). Py : 5 mol/*l*, acetonitrile / 0.01 mol/*l* $(n\text{-}Bu)_4p\text{-}TS$, volume : 10 m*l*, (step1) : DC 1 mA, (step2) : DC 5 mA, (step3) : DC 1 mA, (step4) : DC 5 mA.

〈4･2〉PPy 成長の様子と重合電流挙動　PPy の成長は，陽極から開始し，陰極に向かって進展する。図 11 は時間経過による PPy の成長形態の変化の様子を示す。同図は，Py の濃

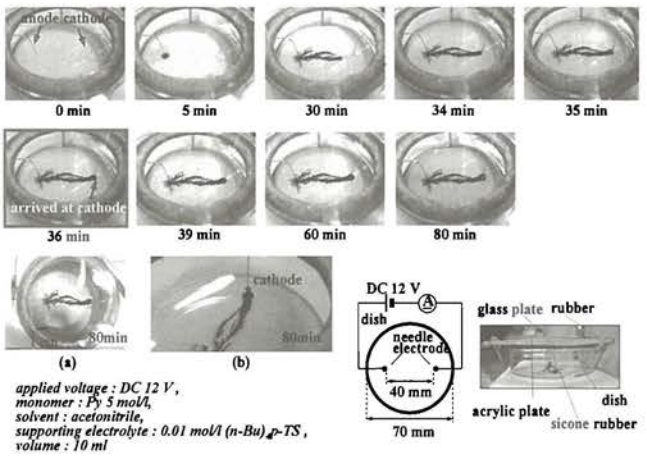

図 11. PPy 成長の様子.

Fig. 11. Appearance of PPy growth.
applied voltage : DC 12 V, Py : 5 mol/*l*, acetonitrile / 0.01 mol/*l* $(n\text{-}Bu)_4p\text{-}TS$, volume : 10 m*l*, (a) (b) : polymerization time 80 min.

度 5mol/l, 支持電解質を(n-Bu)$_4$*p*-TS, 0.01mol/l を含む CH_3CN を溶媒とした電解液を用いて，針－平板電極間に 12V の電圧を印加して観測した。同図から，電圧印加直後から針電極先端に PPy が重合し，時間経過とともに徐々に円盤状に成長している。約 5 分経過したあたりから対向平板電極に向かって針葉状の PPy が dish の底面に沿って成長し，全体的に針葉状の成長形態を示す。

一方，図 11 に示した PPy 成長の観察と同時に電解重合電流を観測した結果を図 12 に示す。電圧印加によって成長した PPy は約 36 分後に陰極に接触し，それとほぼ同時に電流急増が生じたことが分かる。その後も電圧印加を継続すると，約 43 分後には電流は急激に減少した。陰極に到達した後も PPy は重合されており，陰極に接していない部分が成長している。また，図 11 (b)の陰極近傍の様子から，dish 底面を伝う PPy は陰極に這いあがり，陰極をよじ登るようにして液面に到達し，液面に沿って成長したと考えられる。

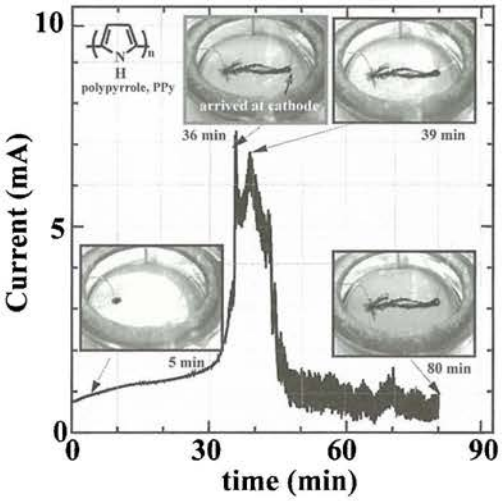

図 12. 重合電流の時間変化
Fig. 12. Relation between polymerization current and time.
applied voltage : DC 12 V , acetonitrile / 0.01 mol/*l* (n-Bu)$_4$*p*-TS, volume : 10 m*l*, Py : 5 mol

図 13 は，成長した PPy が陰極に到達後，重合液を抜き取り，支持電解質の種類と濃度，溶媒の種類を同じにして Py を含まない電解液を注入した。この状態で PPy 両端に定電圧 12 V を印加し，そのとき流れた電流の時間変化および PPy の様子を示す。電流は時間経過とともに減少し，経過時間約 3 分以降は約 0.1～0.3mA 程度でほぼ一定の電流が流れている。また，同図に示す PPy の写真からは明瞭でないが，電圧印加後，陰極側近傍の PPy が局部的に黄色に変色している様子が目視で確認できた。すなわち，陰極から注入された電子は陽極まで伝導するはずだが，一部の電子が脱ドーピングに寄与していると考えられる。すなわち，陰極から流れ込んだ電子は PPy 主鎖上のポーラロンあるいはバイポーラロン状態の正電荷（正孔）と結合し，ドーパントアニオンがその場で解放される。ドーパントアニオンは，電気的忠誠を保つために陰極近傍に存在するカチオンに引かれて PPy から部分的に脱ドープしていることが考えられる。

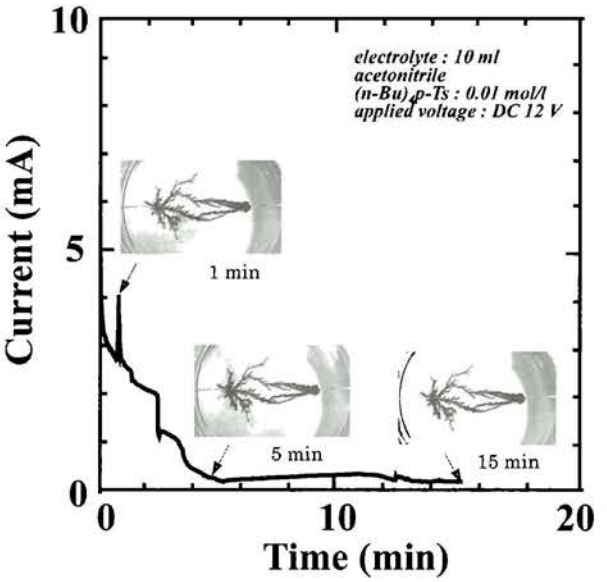

図 13. 電流の時間変化
Fig. 13. Relation between current and time.

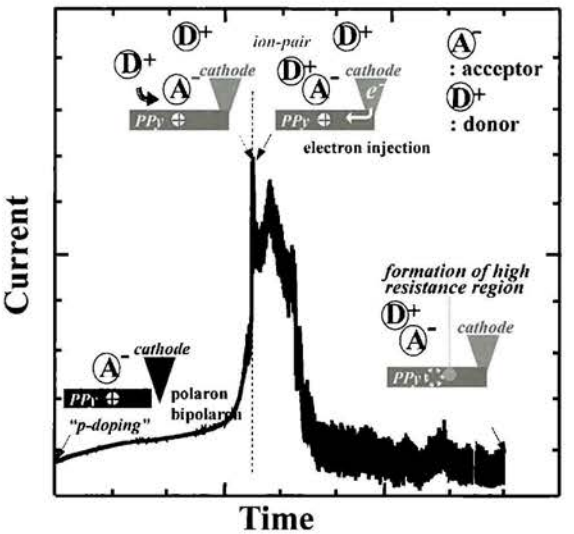

図 14. PPy の重合過程で見られる重合電流の挙動を説明するモデル図
Fig. 14. Model chart that explains behavior of polymerization current observed in polymerization process of PPy

図 14 は，PPy の重合過程で見られる重合電流の挙動を説明するモデル図を示す。すなわち，重合は陽極で開始され，次式の反応によりドーパントアニオンが取り込まれ (p 型ドーピング），ポーラロン，バイポーラロンが形成される。

$$P_x + xyA^- \rightarrow \left(P^{y+}A^-{}_y\right)_x + xye^- \quad \text{..... (1)}$$

(i) 陰極に PPy が到達すると，陰極から注入された電子は部分的にポーラロン，バイポーラロンの正電荷（正孔）と結合してポーラロン，バイポーラロン状態を崩壊する。
(ii) 解放されたドーパントアニオンは，陰極近傍に存在するカチオンとの静電気力で脱ドープする。この時，陰極近傍のカチオンは，次式の反応に示すカチオンドーピング

(n 型ドーピング) が生じることは無い。本実験では無水

$$P_x + xyD^+ + xye^- \rightarrow \left(D^+{}_y P^{y-}\right)_x \quad \text{..... (2)}$$

溶媒を用い，不活性ガス雰囲気中で電解重合をお行っているが，極めて微量の水分や酸素などの存在する環境下でもカチオンはドーパントとしての機能を失うことが分かっており，n 型ドーピングは極めて起こりにくいと考える。

(iii) このような機構により，局所的に陰極近傍の PPy が脱ドープするため，比較的抵抗値の高い PPy が局所的に形成され，重合電流が時間経過とともに減少すると考える。

尚，ここで述べたモデルは電解液中で導電性高分子が陽極と陰極との間を橋絡する場合であり，基本的には解放されたアニオンの移動を助ける環境（本実験では電解液中のカチオン）が備わっているときに電流現象が観測される。従って，電解液の無い状態で電流を流した場合，ポーラロン，バイポーラロンを形成しているドーパントアニオンは安定しているため，注入された電子により崩壊することは無く，金属的な伝導を示す。

4. まとめ

電解重合法による導電性高分子合成の特徴的な成長形態について検討した。成長形態はラジカルカチオンのカップリング反応，それに続く脱プロトン化反応と深く関係しており，使用する支持電解質や溶媒の種類や濃度によって劇変する。成長形態は，重合電流およびモノマー濃度を変えることにより容易に制御でき，広葉状パターンあるいは針葉状パターンを形成できる。また，重合電流の挙動について検討し，陰極近傍で局所的なドーパントの脱離が生じていることが分かった。

参考文献

(1) M.Onoda, Y.Abe, and K.Tada : "Experimental study of culture for mouse fibrobrast used conductive polymer films", *Thin Solid Films*, Vol.519, pp1230-1234 (2010).

(2) J.H.Kaufman, A.I.Nazzal, O.R.Melrey, and A.Kapitulnik : "Onset of fract- al growth: Statistics and dynamics of diffusion-controlled polymerizetion", Phys.Rev.B, Vol. 35, pp.1881-1890 (1987).

(3) 藤井雅治，吉野勝美："導電性高分子の液－気相界面での電気化学的成長とフラクタル"，応用物理，Vol.57, n.7, pp.1093-1100 (1988).

(4) M.Fujii and K.Yoshino : "Observation of electrochemical polymerization pattern of conducting polymer and its interpretation by fractal dimension", Jpn.J.Appl.Phys., Vol.27, pp.L457-L460 (1988).

(5) 小野田光宣，岡田昌之，多田和也："電気化学的手法によるポリピロールの形態制御"，電気学会論文誌 A, Vol.131, No.6, pp.433-438 (2011).

(2011 年 11 月 4 日受理)

岡 田 昌 之

1987 年 2 月 27 日生。2008 年 3 月明石工業高等専門学校卒業。同年 4 月兵庫県立大学工学部電子情報電気工学科編入学。2009 年 3 月兵庫県立大学工学部電子情報電気工学科卒業。2011 年 3 月同大学大学院博士前期課程修了。同年 4 月㈱アマダ入社。在学中は、電気化学的手法を用いた導電性高分子の形態制御に関する研究に従事。電気学会会員。

多 田 和 也

1972 年 1 月 27 日生。1992 年 3 月奈良工業高等専門学校卒業。同年 4 月大阪大学工学部電子工学科へ編入学。1996 年 3 月同大学大学院工学研究科博士前期課程修了。1998 年同後期課程修了。同年 4 月姫路工業大学助手，助教授を経て，2006 年 4 月兵庫県立大学大学院工学研究科准教授。博士（工学）。現在，主として導電性高分子の電子光物性と電子素子応用に関する研究に従事。応用物理学会，電子情報通信学会，電気学会，電気化学会会員。

小野田 光 宣

1951 年 8 月 19 日生。1975 年 3 月姫路工業大学工学部電気工学科卒業。1977 年 3 月同大学大学院工学研究科修士課程修了。同大学助手，助教授，教授を経て，2004 年 4 月から兵庫県立大学大学院工学研究科教授。工学博士（大阪大学）。1994 年から 1 年間ペンシルバニア大学化学科客員教授（2000 年ノーベル化学賞受賞者 Alan G. MacDiarmid 教授（2007 年 2 月 7 日逝去）研究室に滞在）。現在，主として導電性高分子の電気化学物性と生体機能応用研究に関する従事。応用物理学会，電気学会，電子情報通信学会，高分子学会，日本液晶学会，IEEE 会員。