

博士論文

高濃度モノマー溶液を利用する電解重合プロセスの開発

“Development of Electrochemical Polymerization Processes
Using Highly Concentrated Monomer Solutions”

横浜国立大学大学院環境情報学府

環境システム学専攻 マテリアルシステムコース

跡部研究室

田中 栄作

Eisaku Tanaka

2018 年 3 月

目次

第一章 序論

1.1. 緒言	2
1.2. 導電性高分子	3
1.3. 導電性高分子の合成方法	5
1.4. 電解重合法の課題	6
1.5. ニート及び高濃度モノマー溶液本論文の概要	8
1.6. 本論文の概要	10
1.7. 参考論文	14

第二章 ニート及び高濃度モノマー溶液を用いた多孔質基体への電解重合

2.1. 緒言	17
2.1.1. 多孔質基体を利用したデバイス	
2.1.2. 多孔質基体	
2.1.3. 従来法による多孔質基体への電解重合	
2.1.4. ニート（無溶媒系）電解液	
2.1.5. ニート及び高濃度モノマー溶液中での電解重合法による多孔質基体 への電解重合	
2.1.6. 本章の概要	
2.2. 実験及び実験操作	24
2.2.1. 装置	
2.2.2. 試薬	
2.2.3. 支持電解質の検討	

2.2.4.	カーボンフェルトへの付き回り性の評価	
2.2.5.	各濃度のピロール溶液中におけるリニアスイープボルタンメトリー 測定	
2.2.6.	交流インピーダンス測定	
2.2.7.	SEM 及び EDX によるカーボン多孔体への付き回り性の評価	
2.2.8.	サイクリックボルタンメトリーによるカーボン多孔体への付き回り 性の評価	
2.3.	結果及び考察	30
2.3.1.	支持電解質の検討	
2.3.2.	ニートピロール溶液中でのカーボンフェルトへの付き回り性の評価	
2.3.3.	昇温条件下におけるニートピロール溶液中でのカーボンフェルトへ の付き回り性の評価	
2.3.4.	ニート及び高濃度モノマー溶液中でのリニアスイープボルタンメ トリー	
2.3.5.	高濃度ピロール溶液中でのカーボンフェルトへの付き回り性の評 価	
2.3.6.	交流インピーダンス法による溶液抵抗の測定	
2.3.7.	SEM 観察によるカーボン多孔体への付き回り性の評価	
2.3.8.	EDX を用いた元素マッピングによるカーボン多孔体への付き回り性 の評価	
2.3.9.	カーボン多孔体内部のポリピロール膜の電流応答による付き回り性 の評価	
2.4.	結言	58
2.5.	参考文献	59

第三章 高濃度モノマー溶液を電解液とする電解共重合プロセスの開発

3.1. 緒言	62
3.1.1. 電解共重合法	
3.1.2. 電解共重合法についての先行研究	
3.1.3. 本章の概要	
3.2. 実験	66
3.2.1. 装置	
3.2.2. 試薬	
3.2.3. EDOT とベンゼンの共重合体の合成	
3.2.4. リニアスイープボルタンメトリー測定 (LSV)	
3.2.5. フーリエ変換赤外分光測定 (FTIR)	
3.2.6. 固体 ^{13}C 核磁気共鳴 FTIR 測定 (NMR)	
3.2.7. 電気伝導度の測定	
3.2.8. サイクリックボルタンメトリー測定	
3.2.9. エネルギー分散型 X 線分析 (EDX)	
3.2.10. 紫外可視分光測定 (UV-Vis)	
3.3. 実験結果及び考察	71
3.3.1. LSV による重合条件の検討	
3.3.2. FTIR による共重合体の構造に関する検討	
3.3.3. NMR による共重合体の構造に関する検討	
3.3.4. 四端子法による物性調査	
3.3.5. サイクリックボルタンメトリーによる電気化学的特性の評価	
3.3.6. レドックス応答に及ぼす重合電位の影響	

3.3.7. EDX による共重合体の元素分析	
3.3.8. 光学的特性の評価	
3.4. 結言	85
3.5. 参考文献	86

第四章 総括

報文	91
学会発表	92
謝辞	95

第一章

序論

1.1. 緒言

導電性高分子は 1970 年代に白川英樹氏により発見されて以来、その優れた性質から種々のデバイスへの応用が積極的に行なわれている。導電性高分子の合成には酸化剤や還元剤を用いないクリーンな合成手法である電解重合法がしばしば用いられる。

導電性高分子を利用するデバイスには、高い表面積を有する多孔質基体上に導電性高分子を成膜させたものも多く見られる。しかしながら、電解重合法により導電性高分子を多孔質基体細孔内部に至るまで成膜することは原理的に難しく、デバイスの性能向上の妨げの原因にもなっている。

一方、導電性高分子の性質はモノマーにより一義的に決定されてしまうため、二種以上のモノマーを組み合わせることにより各モノマー由来とするホモポリマーの中間的な性質をもった共重合体を合成することがある。しかしながら、電解重合を利用した共重合体の作成において、各モノマーの反応性（重合電位）がかけ離れていると反応し易いモノマーのみが優先的に重合してしまう問題がある。このような問題に対して、より簡便な電解重合プロセスを開発することは、非常に重要な課題といえる。

そこで本博士論文では、上述の課題を解決する手段として高濃度モノマー溶液に着目した新たな電解重合プロセス開発を目的とした。

1.2. 導電性高分子

従来、高分子は電気を流さない絶縁材料と考えられていたが、1970 年代に白川英樹らにより金属にも匹敵する数千 S cm^{-1} 程の電気伝導度を有するポリアセチレンフィルムが開発された^{1,2}。これにより、導電性高分子が広く知られるようになり、応用展開も含めた研究開発が活発になった。しかしながら、ポリアセチレンは環境安定性に乏しく取り扱いが困難であることもあり、近年では、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン等がその代表的な研究対象として広く認知されてきた (Figure 1-1)。

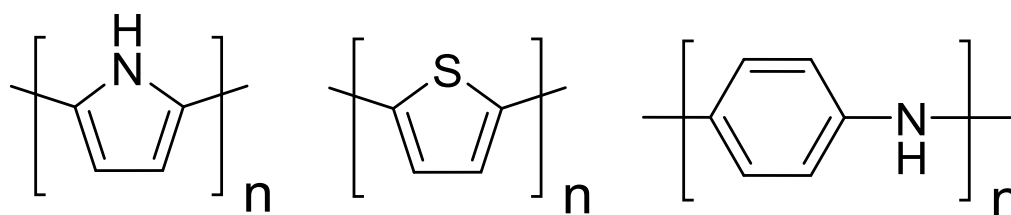


Figure 1-1 Typical conducting polymers.

導電性高分子は共役構造を持っているために共役構造に沿って電荷キャリアを移動させることが出来る³。しかしながら、中性状態の導電性高分子は電荷キャリアを有していないため十分な導電性を示さない。導電性高分子に導電性を付与するためにはドーピングと呼ばれる操作により、分子内に電荷キャリアを生成する必要がある⁴。ドーピングを実施するには、導電性高分子を酸化あるいは還元する必要がある、これにより分子内に生じた電荷キャリアに対して反対のチャージを有するイオン種が外部から挿入され、電荷キャリアとのイオン対を形成する。これにより、導電性高分子は金属に匹敵し得る導電性が付与される⁵。主なドーピング手法として電気化学的手法を用いた方法がある⁶。

次節で説明する電解酸化重合により得られる導電性高分子は陽極上に膜状で得られる。この電極上に生成した導電性高分子を陽極として、支持電解質を含む電解液中で陽分極することによって導電性高分子は酸化され正電荷が生じ、生じた電荷を中和するように支持電解質のアニオンが対イオンとして高分子膜中に導入される。これを **p** 型ドーピングという⁷。また、電解還元重合により得られる導電性高分子では陰分極することによって導電性高分子中に負電荷が生じ、支持電解質中のカチオンが電荷補償により導入される。これを **n** 型ドーピングという⁸。この際、高分子膜中に取り込まれる対イオンをドーパントイオンと呼ぶ。更に **p** 型および **n** 型のドーピング状態にある導電性高分子それぞれを陰分極および陽分極することによって導電性高分子は再び電氣的に中性となりドーパントイオンが脱離する。これを脱ドーピングと呼ぶ⁹。これらドーピング・脱ドーピング現象は導電性高分子を支持電解質溶液中において電位を繰り返し掃引することで可逆的な電流応答として観測することが可能となる¹⁰。

1.3. 導電性高分子の合成方法

導電性高分子の合成方法は主として化学重合法と電解重合法に大別される。化学重合法では、ペルオキソ硫酸や鉄(Ⅲ)イオン等の酸化剤を用いてモノマー分子を酸化重合するもので、粉末状の導電性高分子が形成される^{11,12}。得られる導電性高分子は未ドーピング状態であることが多く、このため、導電性を付与するためには別途ドーピング処理する必要がある。これに対して、電解重合法では、電子を直接反応試薬として用いることによって電極上に膜状の導電性高分子が形成される^{13,14}。これら導電性高分子へのドーピングは電解重合するとともにドーピングも同時に行うことができるため、電解重合法で得られる導電性高分子はドーピング状態で得られるものが多い。更には、重合時の電位、電流密度、通電量などの電気化学的なパラメーターをコントロールすることによって、膜厚やドーピング量等の導電性高分子の物性を比較的容易に制御することが可能になる。また、酸化剤などの危険な試薬を必要としないことから、電解重合法は安全性、環境適合性に優れた合成手法といえる¹⁵。電解酸化重合法により導電性高分子を得る場合、モノマー、溶媒、支持電解質を含む電解液中に挿入した陽極、陰極間に電圧を印加することによって達成される。電解酸化重合するモノマーの場合には陽極、陰極間に電圧を印加すると陽極上でモノマーの酸化が起こり、陽極上にポリマーが膜状で析出する。また、電解酸化重合法により得られた導電性高分子膜は正電荷を有しているため、導電性高分子膜合成時に電解液中に溶存しているアニオンがドーパントとして導入される。

1.4. 電解重合法の課題

電解重合法は安全性、環境適合性に優れた合成手法であるものの、いくつかの課題もまた有している。

一つ目の問題として、複雑な構造を持つ多孔質基体上へ導電性高分子を精密に形成させることが困難な点である¹⁶。高い表面積をもつ多孔質基体は導電性高分子と組み合わせて固体電解コンデンサや固体型色素増感太陽電池のようなデバイスに応用されている¹⁷⁻²¹。これらのデバイスは多孔質基体により多くの活物質を吸着させることによって、デバイス性能の向上が図られている。固体型色素増感太陽電池の場合、活物質である色素を吸着させた多孔質チタニアをペーストした透明電極と対極との間に挟み込まれた構造になっている (Figure 1-2)²²。この際、多孔質チタニア細孔内部にホール輸送層として機能する導電性高分子を隙間なく形成させることが困難となっており、性能向上の妨げになっている。これは多孔質チタニア細孔内部に導電性高分子を重合・充填する電解重合時に電極表層部においてモノマーの拡散層が生じ、多孔質基体内部への物質輸送が困難となることに起因しており、多孔質基体の細孔の入口に導電性高分子析出物が偏在するためである。

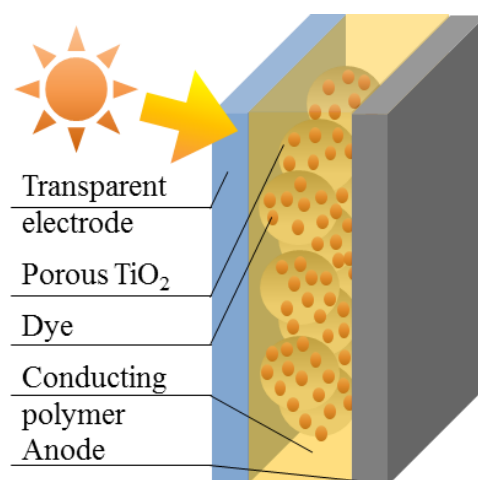


Figure 1-2 The structure of the solid-type dye sensitized solar cell.

二つ目の問題点として、電解共重合法の適応範囲が狭いことである²³。導電性高分子の物性はモノマーの種類によって決定される。しかしながら、デバイスに应用する場合において、所望の物性の高分子材料が無い場合は電解共重合法により所望の物性にチューニングされた共重合体を作成することがしばしばある²⁴⁻²⁷。電解共重合法は各モノマーを含む電解液中で電解重合を実施することにより共重合体を得る手法である。しかしながら、モノマーの反応性（重合電位）が大きく異なっている場合には、反応しやすい方のモノマーの重合が優先して進行してしまいホモポリマーが形成されてしまう (Figure 1-3)²⁸。

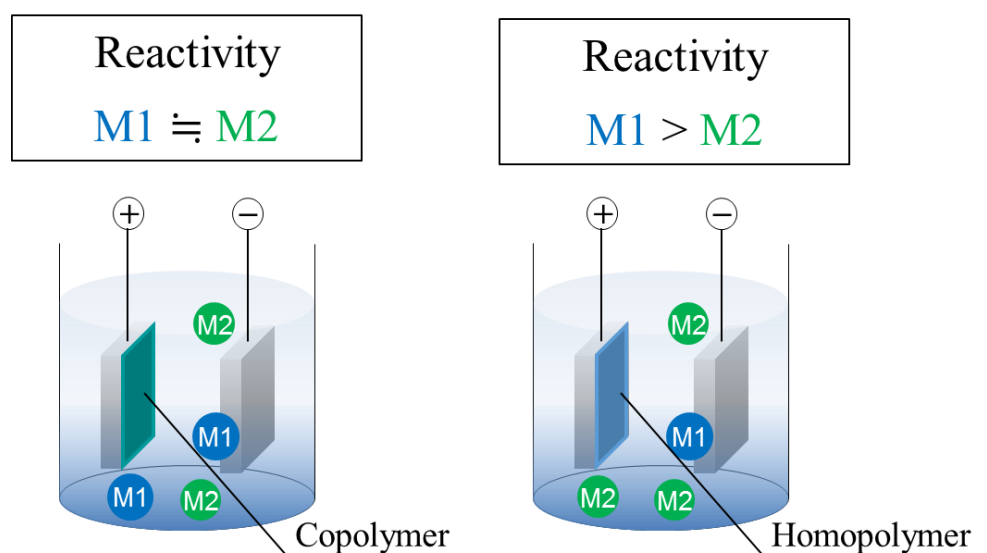


Figure 1-3 Schematic diagram of the electrochemical copolymerization.

これらの問題における一般的な解決方法として電気化学パラメーター及び重合環境が検討される。電気化学パラメーターとしては、主に電位、電流密度、通電量が検討される。一方、重合環境としては、電極材料や電解液を構成するモノマー、溶媒、支持電解質の種類や濃度が検討される。また、超臨界流体のような特殊反応場を導入して問題解決を図ることもある²⁹。

1.5. ニート及び高濃度モノマー溶液

電解重合法の最適化のために、電解液に含まれるモノマー濃度の検討がしばしば行なわれてきた。このような検討を介して、重合電流の調整やポリマー形成プロセスの調整を行うものが見受けられる。しかし、これらモノマー濃度の検討は 1 M 程度までの濃度範囲で実施されているのが通例である³⁰。

一方、モノマー濃度の検討を 1 M 以上で行った研究は、われわれが知る限りでは見受けられず、電解重合において過剰に高いモノマー濃度を含む電解液の有効な利用方法は見出されていない。しかしながら、モノマー濃度を過剰に高めたニート及び高濃度モノマー溶液では (Figure 1-4)、電解重合時にモノマーの拡散に支配されないような電解プロセスの構築が可能になることが予想される。即ち、これらの電解重合媒体は前述したような多孔質基体細孔内部へのモノマー輸送を十分に行うことができる魅力的なものとなることが期待される。更には、過剰なモノマー濃度は反応速度を大きく向上させる。そのため、一般的に反応性の低いモノマーの反応量を濃度項によって補う事が可能になる。これにより、従来では困難であった反応性が大きく異なるモノマー同士の共重合体の作成も期待される。

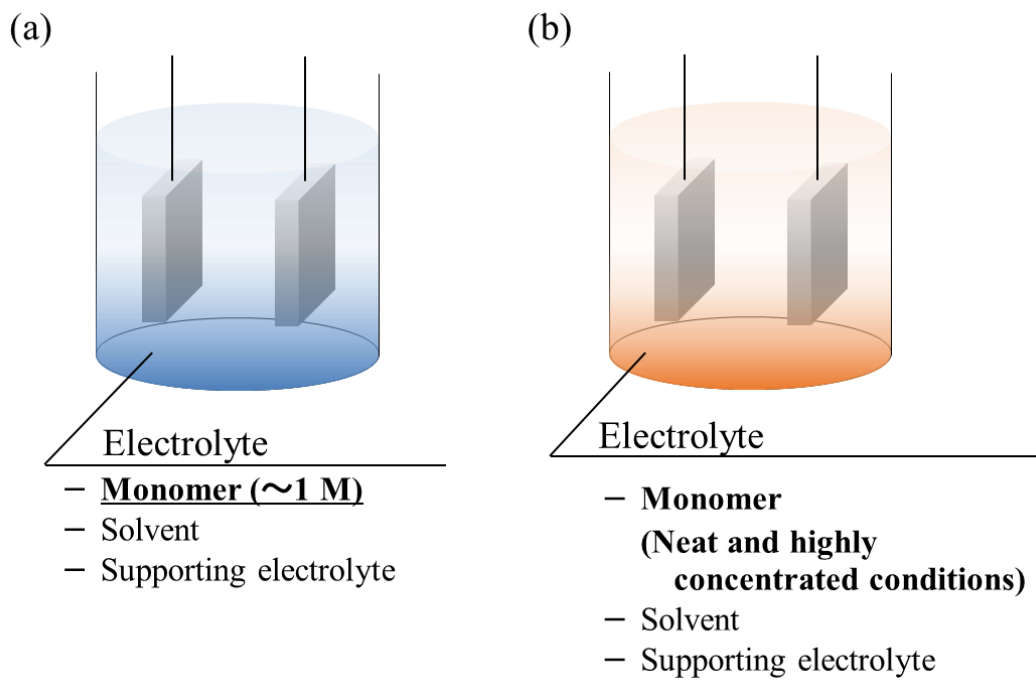


Figure 1-4 Schematic diagram of (a) the conventional electrolyte solution and (b) the neat and highly concentrated monomer solution.

1.6. 本論文の概要

前述したように、高濃度モノマー溶液中での電解重合法は多孔質基体細孔内部にまで付き回りの良く導電性高分子を形成させる手法として、また、反応性が大きく異なるモノマー間での共重合体の作成を可能にする手法として期待できる。このようなアイデアを念頭に本博士論文研究では、高濃度モノマー溶液を利用する電解重合プロセスの開発を行った。

以下に本論文の概要を記し、本章を締めくくることとする。

第二章「ニート及び高濃度モノマー溶液を用いたカーボン多孔体への電解重合」では、ニート及び高濃度モノマー溶液中でカーボン多孔体上へ電解重合法によって得られた導電性高分子の付き回り性について検討した。具体的には、モデルモノマーとしてピロール、多孔質基体としてカーボンフェルトを選定し、ニートピロール及び高濃度ピロール溶液中においてカーボンフェルトへピロールの電解重合を実施し、本手法の有用性について検討した (Figure 1-5)。また、交流インピーダンス法等によりニートピロール及び高濃度ピロール溶液の電解液特性についても検討した。これらの検討により、ニートピロール溶液を利用する電解重合法は従来法と比較して付き回り良くポリピロール膜を形成する方法であることが明らかとなった。更に、ニートピロール溶液に若干量の溶媒を添加した高濃度ピロール溶液中においても付き回りの良いポリピロール膜の形成に成功した。また、多孔質基体の汎用性を確認するため、1 μm 及び 10 μm と細孔の大きさが規定されたカーボン多孔体を利用して、導電性高分子の付き回り性について検討した (Figure 1-6)。その結果、高濃度ピロール溶液中を利用することによって 1 μm の相対的に小さい細孔径をもつカーボン多孔体においても細孔内部にまで付き回り良くポリピロール膜が形成されることがわかった。

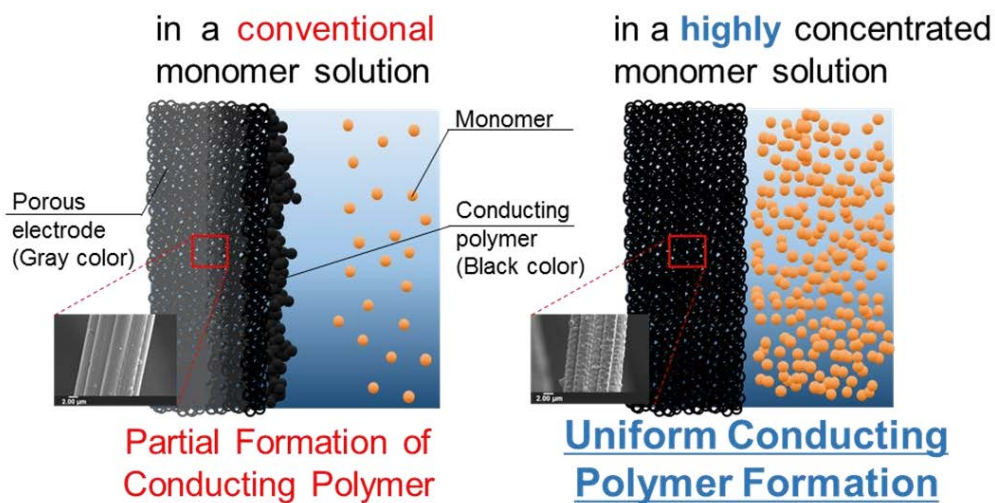


Figure 1-5 Electrochemical polymerization using the carbon felt in the conventional and highly concentrated monomer solutions.

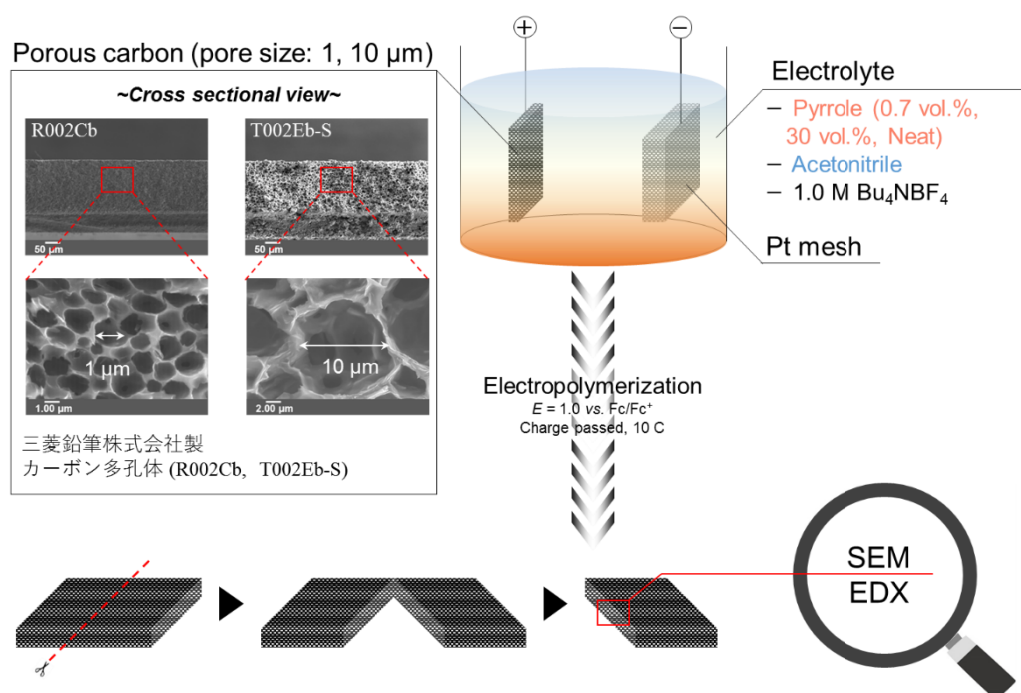


Figure 1-6 Electrochemical polymerization using the porous carbon electrode (1, 10 μm) in conventional, highly, and neat concentrated monomer solutions.

第三章「高濃度モノマー溶液を電解液とする電解共重合プロセスの開発」では、3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) / ベンゼン溶液を利用して電解共重合体の作成を試みた。一般的に用いられるモノマーと比較してベンゼンは酸化電位が非常に高い物質として知られており、ベンゼンとの共重合体を作成することは困難を極める。そのため、単独重合では頻繁に用いられてきた EDOT とベンゼンの共重合体の作成例はこれまでに報告例がない。そこで、反応性の低い（重合電位の高い）ベンゼンの高濃度溶液を利用することで EDOT との電解共重合を試みた (Figure 1-7)。その結果、5 mM EDOT / 5 M ベンゼン溶液中で得られた重合体は赤外分光法、固体 ^{13}C 核磁気共鳴法によって共重合体であることが明らかとなった。また、重合電位を制御することによって共重合体を構成する EDOT 及びベンゼンユニットの割合を制御することにも成功した。更に、この共重合体は EDOT 及びベンゼンを由来とするホモポリマーと比較して中間的な性質を有することも明らかとなった。

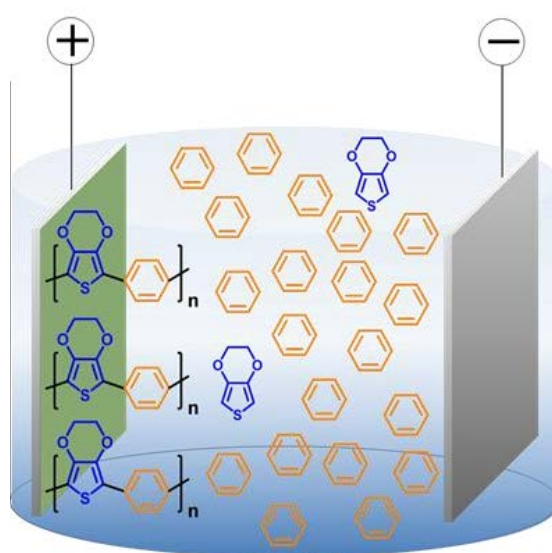


Figure 1-7 Electrochemical copolymerization of EDOT and benzene in lowly concentrated EDOT and highly concentrated benzene solution.

第四章「総括」では、本研究の総括を行い、高濃度モノマー溶液を利用した電解重合プロセスの更なる展望について述べる。

1.7. 参考文献

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977).
2. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
3. 小林征男監修, 導電性高分子の最新応用技術, シーエムシー出版 (2004).
4. J. L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309 (1985).
5. J. C. Chiang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **13**, 193 (1986).
6. S. Morita, A. A. Zakhidov, K. Yoshino, *Solid State Commun.*, **82**, 249 (1992).
7. G. A. Snook, P. Kao, A. S. Best, *J. Power Sources*, **196**, 1 (2011).
8. Q. Pei, Y. Yang, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3922 (1996).
9. R. H. Baughman, *Synth. Met.* **78**, 339 (1996).
10. S. Uppugalla, U. Male, P. Srinivasan, *Electrochim. Acta*, **145**, 242 (2014).
11. Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, P. Smith, *Polymer*, **30**, 2305 (1989).
12. J. Huang, R. B. Kaner, *Angew. Chem.*, **116**, 5941 (2004).
13. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1979).
14. T. Ohsaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 399 (1984).
15. 淵上寿雄編著, 有機電気化学 - 基礎から応用まで -, コロナ社 (2012).
16. A. Konno, T. Kitagawa, H. Kida, G. R. A. Kumara, K. Tennakone, *Curr. Appl. Phys.*, **5**, 149 (2005).
17. V. Ganesh, S. Pitchumani, V. Lakshminarayanan, *J. Power Sources*, **158**, 1523 (2006).
18. L. L. Zhang, X. Zhao, M. D. Stoller, Y. Zhu, H. Ji, S. Murali, Y. Wu, S. Perales, B. Clevenger, R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **12**, 1806 (2012).

19. J. Wang, N. V. Myung, M. Yun, H. G. Monbouquette, *J. Electroanal. Chem.*, **575**, 139 (2005).
20. S. Agarwala, M. Kevin, A. S. W. Wong, C. K. N. Peh, V. Thavasi, G. W. Ho, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 1844 (2010).
21. F. Huang, D. Chen, X. L. Zhang, R. A. Caruso, Y.-B. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 1301 (2010).
22. K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, S. Yanagida, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **55**, 113 (1998).
23. T. Yijie, C. Haifeng, Z. Zhaoyang, X. Xiaoqian, Z. Yongjiang, *J. Electroanal. Chem.*, **689**, 142 (2013).
24. L. Baoyang, K. Lin, S. Zhen, S. Ming, H. Liu, H. Gu, S. Chen, J. Xu, *Synth. Met.*, **220**, 202 (2016).
25. K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, M. T. Krounbi, G. B. Street, *Synth. Met.* **4**, 119 (1981).
26. S. Jin, X. Liu, W. Zhang, Y. Lu, G. Xue, *Macromolecules*, **33**, 4805 (2000).
27. S. Kulandaivalu, Z. Zainal, Y. Sulaiman, *Int. J. Electrochem. Sci.* **10**, 8926 (2015).
28. S. Kuwabata, S. Ito, H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1691 (1988).
29. M. Atobe, S. Iizuka, T. Fuchigami, H. Yamamoto, *Chem. Lett.* **36**, 1448 (2007).
30. R. Schrebler, P. Grez, P. Cury, C. Veas, M. Merino, H. Gómez, R. Córdova, M. A. del Valle, *J. Electroanal. Chem.*, **430**, 77 (1997).

第二章

ニート及び高濃度モノマー溶液を用いた
多孔質基体への電解重合

2.1. 緒言

2.1.1. 多孔質基体を利用したデバイス

近年、デバイスの小型化によって省スペースに効率よく作動するデバイスの要求が高まっている。これらのデバイスとしては固体型色素増感太陽電池、シェードキャパシタ、バイオセンサー等がよく知られており、これらを省スペースで効率よく作動させるために高い表面積をもつ多孔質基体が利用される¹⁻⁵。例えば、固体型色素増感太陽電池の場合、活物質である色素を吸着させた多孔質チタニアをペーストした透明電極と対極との間にホール輸送層が挟み込まれた構造になっている。チタニア上にはより多くの色素を吸着させることが性能向上の鍵となっているため、多孔質性のチタニアが好んで用いられる。太陽電池の性能は様々なパラメーターにより評価されるがその一つに変換効率がある。変換効率は太陽から得る光エネルギーあたりに発電したエネルギーにより算出される。一方、屋根や壁などの限られたスペースに色素増感太陽電池を設置して電力を得ることが想定されるため、省スペースに太陽電池を構成することが可能となれば、接地面積あたりのエネルギー量は仮にエネルギー変換効率が低くても十分量のエネルギーを取り出すことが可能になる。多孔質基体はこの変換効率や省スペース化に直接影響する材料である。他のデバイスに関しても同様に、性能向上と省スペース化に直接結びつくものであり、多孔質基体を利用したデバイスの重要性がますます高まってきている。

2.1.2. 多孔質基体

デバイスを構築する多孔質基体にはそのデバイスに合わせて活性炭やカーボンナノチューブやグラフェン等の炭素類、多孔質アルミナや多孔質チタニア等の金属類が使用される⁶⁻¹⁰。例えば、代表的な多孔質基体である活性炭はマツなどの木・竹・ヤシ等の植物由来のものや石油質や石炭質を原材料とし、それらを賦活することによって得られる。得られる活性炭は表面積にすると 500~2500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 程度となり、使用する原材料や賦活条件によって大きく変わる。活性炭は内部の壁にマイクロポアやミクロポアからなる無数の細孔を有しており大きな表面積を実現することが可能となっている。また、活性炭に限らず、応用するデバイスの性能を向上のために、より大きな表面積を求めて多孔質基体の研究が積極的に行われている¹¹。活性炭に代表されるように多孔質基体は高い表面積をもつ一方で複雑な構造を有している。多孔質基体の構造には繊維状のものや独立孔、連結孔等をもったものがあり¹²⁻¹⁴、多孔体の形体もまた応用するものによって最適な多孔質基体を選定される。このように多孔質基体といっても様々な材質や形体があり、非常に多様性のある材料といえる。

2.1.3. 従来法による多孔質基体への電解重合

固体型色素増感太陽電池や固体電解コンデンサ等のデバイスにおいて、多孔質基体上に形成された導電性高分子膜がしばしば用いられる。前者では導電性高分子がホール輸送層として、また後者では固体電解質として機能する。多孔質基体上に導電性高分子膜を形成させる場合、電解重合法が広く用いられるが、多孔質基体はいずれも複雑な構造を有しており多孔質基体上に均一に導電性高分子膜を形成することは極めて困難である¹⁵。電解重合法によって導電性高分子を形成させる場合、多孔質基体を作用電極としてモノマー、溶媒、支持電解質を含む電解液中において実施される。このとき電解重合初期において、電極近傍のモノマーが消費され、電極近傍のモノマー濃度と電解液バルク中のモノマー濃度との間に勾配（濃度勾配）が生まれる。次いで、電極表層部においてモノマーの拡散層が生じる。これにより、モノマーはバルクから拡散によって輸送され、モノマー自身から最も近い電極表層においてモノマーと電極間での電子授受が起こる。結果として、多孔質基体細孔入口に導電性高分子膜が偏って形成されてしまい、多孔質基体細孔内部にまで十分に付き回りの良い導電性高分子膜が得られない (Figure 2-1)。即ち、多孔質基体と導電性高分子膜との間に隙間が生じ、デバイス特性の低下につながる。

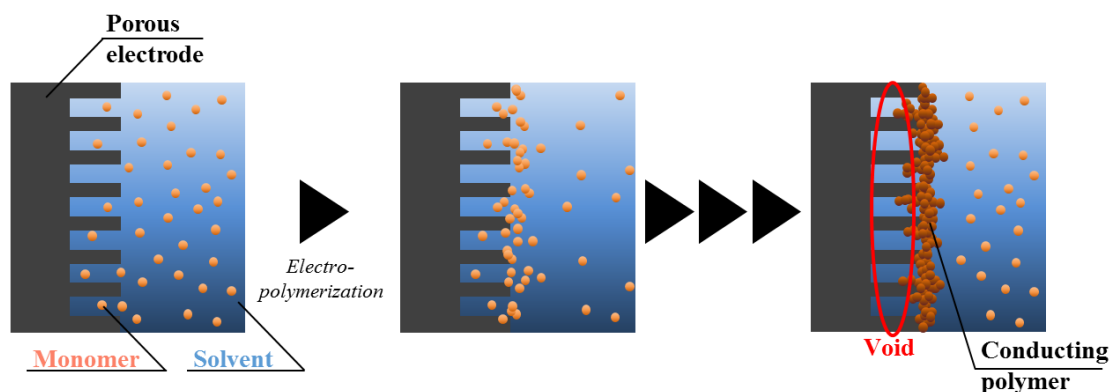


Figure 2-1 Schematic diagram of the electrochemical polymerization process in the electrolyte solution containing monomer, solvent, and supporting electrolyte.

当研究室では上記の問題点を解決するために電解液を構成する溶媒として超臨界流体を電解メディアとして利用する電解重合法について報告している。物質は三態と呼ばれる気相、液相、固相の存在状態をとる。これら物質の三態は温度と圧力に依存してそれぞれの存在状態をとるが、ある一定の温度及び圧力を超えると超臨界流体となる。この超臨界流体は気体と液体の間の物理的性質を有していることが知られており、気体に匹敵する高い拡散性を示す。当研究室では超臨界流体状態のトリフルオロメタンを利用して多孔質基体細孔内部にモノマーであるチオフェンを十分に供給することによって細孔内部にまで均一なポリチオフェン膜を形成することに成功している¹⁶。しかしながら、超臨界流体を使用するためには、大掛かりな装置を使用すること、高温高压条件下で実施することが必要となり、一般的な方法にはなりにくいものと考えられる。

2.1.4. ニート（無溶媒系）電解液

ニートモノマー溶液とは、基質であるモノマーのみを含む溶液、即ち無溶媒溶液のことである。電気化学の分野では支持電解質と大量のモノマーのみを含む溶液をニートモノマー溶液と呼んでいる。しかしながら、ニートモノマー溶液を電解重合に利用した研究例はこれまでに見受けられない。故に、電解重合に及ぼすニートモノマー溶液の影響は未解明のままである。一方で無溶媒系における有機電解合成の研究は一部報告例がある。淵上らは無溶媒系においてフッ素源となる $\text{Et}_3\text{NF}-n\text{HF}$ ($n = 3\sim 5$) や $\text{Et}_4\text{NF}-n\text{HF}$ ($n = 3\sim 5$) のイオン液体を用いて有機化合物の電解フッ素化反応を試みている^{17,18}。従来、溶媒としてアセトニトリルをメディアに用いた電解フッ素化の最中に電極上へ生じる不動態膜に起因する効率の低下やアセトアミド化を引き起こすなどの問題があった。これに対して、無溶媒系における電解フッ素化は上記の問題点を解決するだけでなく、これまで困難とされてきた環状エーテル、ラクトン、鎖状及び環状カーボナート等の含酸素環状化合物のフッ素化体を高収率で得ることに成功している。これは無溶媒系により副反応が抑制され、基質が優先的に反応するためである。また、無溶媒系の電解液の使用は生成物の単離操作が容易であることも注目すべき点である。上記のように無溶媒条件下における電解合成は様々な利点を有し、従来の電解液を利用した場合とは大きく異なる特長を持つ。このため、無溶媒条件下の特長を活かした更なる合成手法の開発が期待される。

2.1.5. ニート及び高濃度モノマー溶液中での電解重合法による多孔質基体への電解重合

無溶媒系条件下における電解重合法の適応例は皆無である。しかしながら、多孔質基体を電極とする電解重合法において電極上に均一な導電性高分子膜を得るために、ニートモノマー溶液の利用が有効であると考えられる。従来用いられたきたモノマー濃度が 1 M 程度までの電解重合溶液においては、電解重合実施時に電極近傍のモノマーが消費されることでモノマーの拡散層が生じる。これに対して、ニートモノマー溶液中ではモノマー消費による濃度勾配が生じないため、モノマー拡散層は形成されないものと考えられる。このため、多孔質基体電極を用いた場合でも、多孔質基体細孔内部にまで十分なモノマー供給が行われるものと考えられる (Figure 2-2)。結果として、多孔質基体細孔内部に至るまで均一な導電性高分子膜が形成されることが期待される。更に、前述した超臨界流体を用いた手法と比較すると大掛かりな装置を使用することもなく、常温常圧といった温和な条件で電解重合を実施できることも大きなメリットといえる。

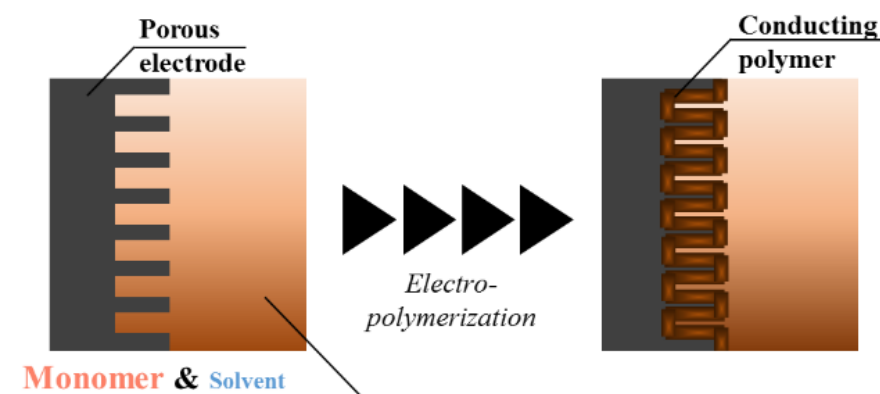


Figure 2-2 Schematic diagram of the electrochemical polymerization process in neat and highly concentrated monomer solution.

2.1.6. 本章の概要

本章では、ニート及び高濃度ピロール溶液中において多孔質基体電極であるカーボンフェルト及びカーボン多孔体上へのピロールの電解重合を実施し、得られるポリピロール膜の付き回り性について検討を行った。ニート及び高濃度モノマー溶液は多孔質基体細孔内部に至るまで拡散に支配されずにモノマーの供給が十分に行われることが期待されるが、このような検討は著者の研究を除き、これまでに実施されていない。また本章での検討結果より、新たな多孔質基体への導電性高分子被覆法としての可能性についても論じる。

2.2. 実験及び実験操作

2.2.1. 装置

本章において用いた実験装置を以下に示す。

- ・電気化学測定

ALS660E 電気化学アナライザー ビー・エー・エス株式会社

- ・走査型電子顕微鏡 (SEM)

VE-8800 KEYENCE

- ・電解槽

NEG 希釈カップ H-15 日電理化硝子株式会社

2.2.2. 試薬

本章において用いた試薬や溶媒を以下に示す。すべての試薬は前処理を行うことなく、購入したものをそのまま用いた。

- ・モノマー

ピロール 東京化成工業株式会社

- ・支持電解質

過塩素酸リチウム (LiClO_4) 無水 鹿一級 関東化学

過塩素酸ナトリウム (NaClO_4) 無水 鹿一級 関東化学

過塩素酸テトラブチルアンモニウム (Bu_4NClO_4) 東京化成工業株式会社

テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート (Bu_4NBF_4) 東京化成工業株式会社

・溶媒

アセトニトリル (脱水) 関東化学

硫酸 特級 関東化学

2.2.3. 支持電解質の検討

支持電解質を含む各ニートピロール溶液を電解液とし、リニアスイープボルタンメトリー測定を実施した。リニアスイープボルタンメトリーは、3 電極系にて行った。作用極として、フッ素ドーピング (Fluorine doped tin oxide, FTO) 膜がコーティングされた導電性ガラス電極 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$)、対極として Pt 板 ($2 \times 2 \text{ cm}^2$)、擬似参照極として Ag ワイヤを用いて測定を行った。測定した電位はフェロセンの標準酸化還元電位 (Fc/Fc^+) により補正した。リニアスイープボルタンメトリー測定実施後に FTO 電極上に得られたポリピロール膜は SEM により観察した。

2.2.4. カーボンフェルトへの付き回り性の評価

1.0 M Bu_4NBF_4 を含むニート及びアセトニトリルを溶媒とした 0.7 (0.1 M), 10 (1.4 M), 30 (3.4 M), 50 vol.% (7.2 M) ピロール溶液を電解液として定電位電解重合を実施した。定電位電解重合は 3 電極系にて行った。作用極として白金ワイヤをリードとして取り付けしたカーボンフェルト ($5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$)、対極として Pt メッシュ ($3.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$, 80 mesh)、擬似参照極として Ag ワイヤを用いて定電位電解重合を行った。電極電位はフェロセンの標準酸化還元電位 (Fc/Fc^+) により補正を行い、印加電位は $E = 1.0 \text{ V vs. Fc}/\text{Fc}^+$ とした。また、温度条件を検討するために、25 及び 75°C の恒温槽中に電解セルを浸して定電位電解重合を実施した。定電位電解重合後、電極上に得られた重合膜はアセトニトリルにより洗浄

し、大気下において乾燥させた。その後、カーボンフェルトを 1 mm 間隔で 5 つに切り分け、対極と対峙していた最も外側のピースと電極表面から 3 mm の深さに位置していたピースそれぞれを SEM により観察した (Figure 2-3)。

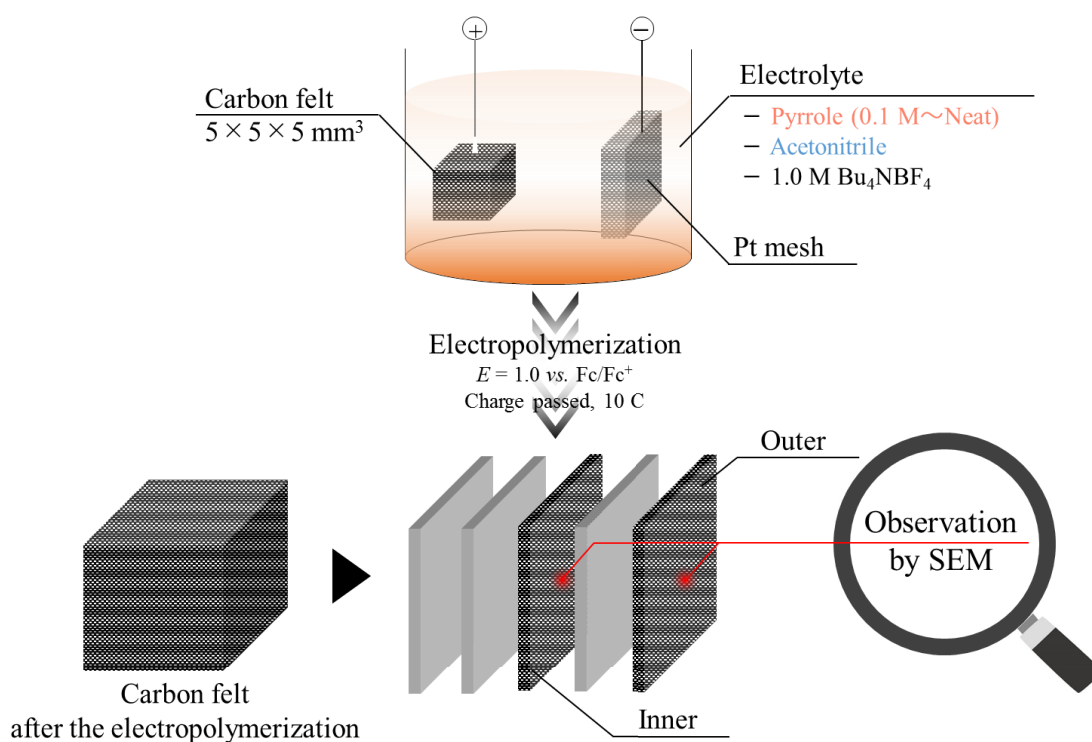


Figure 2-3 Experimental procedure for electrochemical polymerization and SEM observation.

2.2.5. 各濃度のピロール溶液中におけるリニアスイープボルタンメトリー測定

1.0 M Bu_4NBF_4 を含むニート及びアセトニトリルを溶媒とした 0.7 (0.1 M)、10 (1.4 M)、30 (3.4 M)、50 vol.% (7.2 M)、ニートピロール溶液を電解液としてリニアスイープボルタンメトリー測定を実施した。リニアスイープボルタンメトリーは、3 電極系にて行った。作用極として、インジウムドープスズ (Indium doped tin oxide, ITO) 膜がコーティングされた導電性ガラス電極 (1×1

cm²)、対極として Pt 板 (2×2 cm²)、擬似参照極として Ag ワイヤを用いて測定を行った。測定した電位はフェロセンの標準酸化還元電位 (Fc/Fc⁺) により補正した。

2.2.6. 交流インピーダンス測定

1.0 M Bu₄NBF₄ を含むニート溶液及びアセトニトリルを溶媒として希釈した 0.7 (0.1 M)、10 (1.4 M)、30 (3.4 M)、50 vol.% (7.2 M) の各種ピロール溶液を電解液として高インピーダンス法による溶液抵抗の算出を行った。作用極及び対極として白金板 (2×2 cm²)、擬似参照極として Ag ワイヤを用いて測定を行った。印加電位は自然電位とし、振幅は 5 mV、測定周波数範囲は 1-100 kHz とした。

2.2.7. SEM 及び EDX によるカーボン多孔体への付き回り性の評価

1.0 M Bu₄NBF₄ を含むニート溶液及びアセトニトリルを溶媒として希釈した 0.7 (0.1 M)、10 (1.4 M)、30 (3.4 M)、50 vol.% (7.2 M) の各種ピロール溶液を電解液として定電位電解重合を実施した。定電位電解重合は 3 電極系にて行った。作用極として 1 μm の細孔をもつカーボン多孔体 (1×1×0.023 cm³、R002Cb、三菱鉛筆株式会社) あるいは 10 μm の細孔をもつカーボン多孔体 (1×1×0.023 cm³、T002Eb-S、三菱鉛筆株式会社)、対極として Pt メッシュ (3.5×2.5 cm²、80 mesh)、擬似参照極として Ag ワイヤを用いて定電位電解重合を行った。電極電位はフェロセンの標準酸化還元電位 (Fc/Fc⁺) により補正を行い、印加電位は $E = 1.0 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ とした。また、温度条件を検討するために、25 及び 75℃ の恒温槽中に電解セルを浸して定電位電解重合を実施した。定電位電解重合後、電極上に得られた重合膜はアセトニトリルにより洗浄し、大気下において乾燥させた。その後、

カーボン多孔体を半分に切り分け、その断面を SEM 及び EDX により観察した (Figure 2-4)。

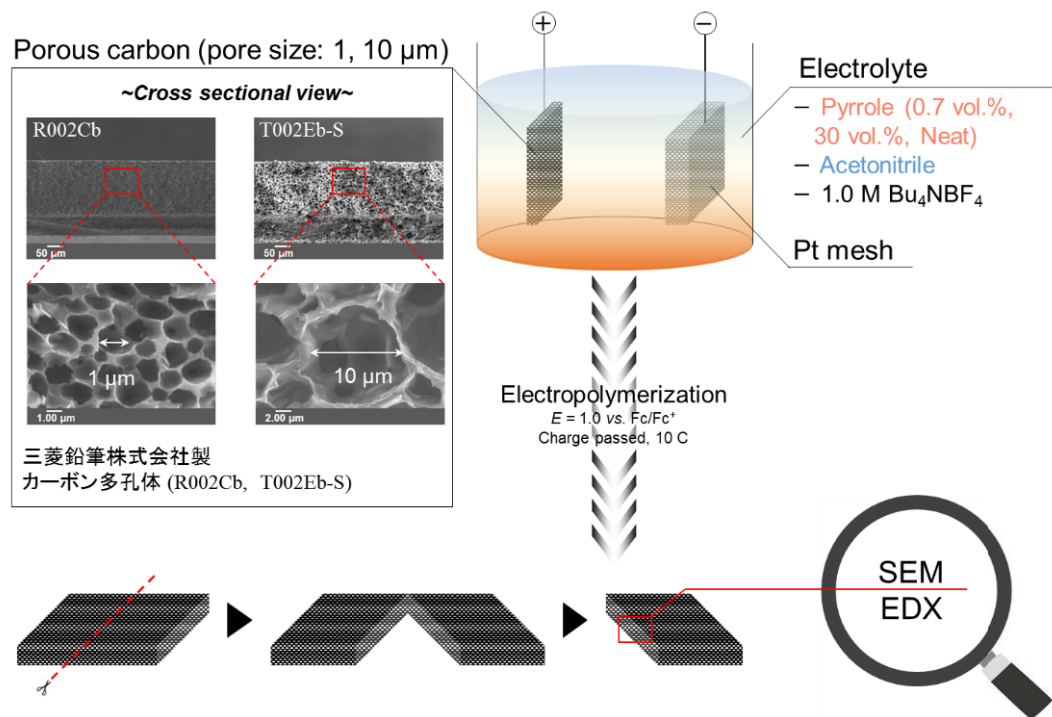


Figure 2-4 Experimental procedure for electrochemical polymerization and SEM and EDX observation

2.2.8. サイクリックボルタンメトリーによるカーボン多孔体への付き回り性の評価

定電位電解重合実施後、カーボン多孔体の電極表面に析出したポリピロールはサンドペーパーによって研磨し、多孔体電極の内部にのみ残存しているポリピロールの応答をサイクリックボルタンメトリー測定により観測した。サイクリックボルタンメトリーは、3 電極系にて行った。作用極として、重合及び研磨を施したカーボン多孔体、対極として Pt メッシュ (3.5×2.5 cm²、80 mesh)、擬似参照極として Ag ワイヤを用いて 25℃で 1.0 M H₂SO₄ 水溶液中で測定を実施した。測定した電位はフェロセンの標準酸化還元電位 (Fc/Fc⁺) により補正した。

印加電位は $E = 1.0 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ とした。掃引速度は 50 mV s^{-1} とした。

2.3. 結果及び考察

2.3.1. 支持電解質の検討

電解重合条件を決定する際に支持電解質の選定は重要な要素の一つである。支持電解質は電解重合の際に電気化学的に安定であり且つ十分に溶解し、アニオンパーツとカチオンパーツに解離することが求められる。電極間に電位を印加する場合、溶液は回路の一部として組み込まれるため、溶液のインピーダンス高くなることによって電極間の電位差を正確に設定することが困難となる。即ち、支持電解質が十分に溶解・解離していないと正確に電位が印加されない。この支持電解質の溶解性に大きく関わるのが支持電解質のカチオンパーツである。そこで、アニオンパーツを過塩素酸イオンに固定して 3 種類の異なるカチオンパーツを有する支持電解質(LiClO_4 、 NaClO_4 、 Bu_4NClO_4) について検討した (Figure 2-5a, b)。

更に、アニオンパーツもまた所望の電解重合を遂行するために重要なパラメーターの一つである。例えば、電解重合法によって導電性高分子を形成する場合、支持電解質に依存して導電性高分子膜のモルフォロジーが変わることはよく知られている¹⁹。これは電解重合によって酸化的に導電性高分子を得る際に電極近傍にラジカルカチオンが生じ、この時に支持電解質のアニオンパーツがラジカルカチオンの安定性に寄与する。これにより、導電性高分子の形成プロセスに影響を及ぼすことで導電性高分子のモルフォロジーが変化するとされている。そこで、カチオンパーツをテトラブチルアンモニウムイオンに固定し、2 種類の異なるアニオンパーツを有する支持電解質 (Bu_4NClO_4 、 Bu_4NBF_4) についても検討した (Figure 2-5c, b)。

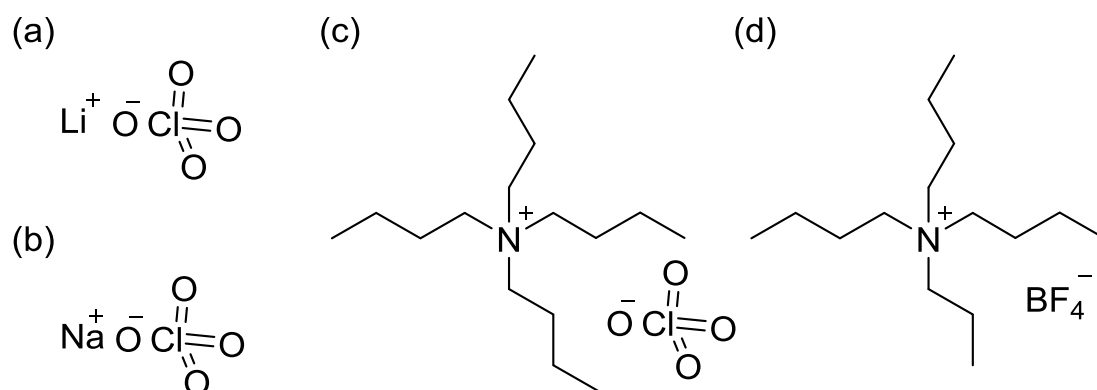


Figure 2-5 The chemical structure of supporting electrolyte: (a) lithium perchlorate, (b) sodium perchlorate, (c) tetrabutylammonium perchlorate, (d) tetrabutylammonium tetrafluoroborate.

まず、支持電解質として LiClO_4 、 NaClO_4 、 Bu_4NClO_4 、 Bu_4NBF_4 を用いてそれぞれリニアスイープボルタンメトリーを行った。しかしながら、 LiClO_4 及び NaClO_4 を用いた場合、ニートピロール溶液中にほとんど溶解しなかったため、電位を掃引時にピロールの酸化に由来する電流応答を確認できなかった。これに対して、 Bu_4NClO_4 および Bu_4NBF_4 を用いた場合には十分量の支持電解質をアセトニトリル溶媒に溶解させることが出来、その結果、ピロールの酸化に対応する電流値が確認された。引き続き、0.1、0.3、0.6、1.0 M の Bu_4NClO_4 および Bu_4NBF_4 を含むアセトニトリル溶液においてリニアスイープボルタンメトリーを行った (Figure 2-6) 。その結果、いずれの場合も支持電解質の濃度が高くなるにつれて電流値の増加が認められた。更に、 Bu_4NBF_4 を用いた場合では、 Bu_4NClO_4 を用いた場合と比較して、より大きな電流応答を示すことがわかった。

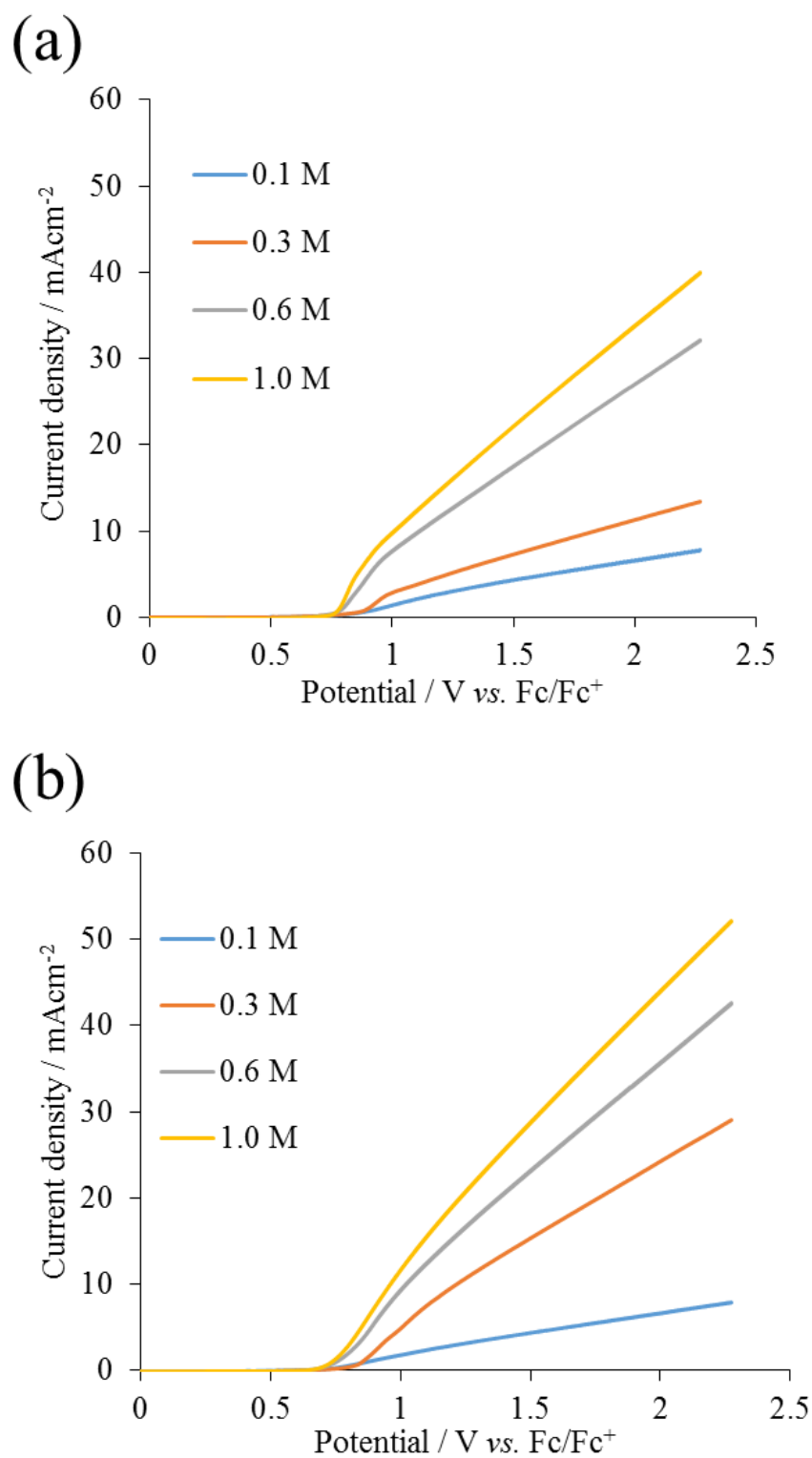


Figure 2-6 Linear sweep voltammograms of neat pyrrole solutions containing (a) Bu_4NClO_4 and (b) Bu_4NBF_4 . The scan rate was 0.1 V s^{-1} .

更にこれら支持電解質を用いてリニアスイープボルタンメトリー測定実施後に電極上に得られたポリピロール膜のモルフォロジーを SEM により観察した (Figure 2-7)。

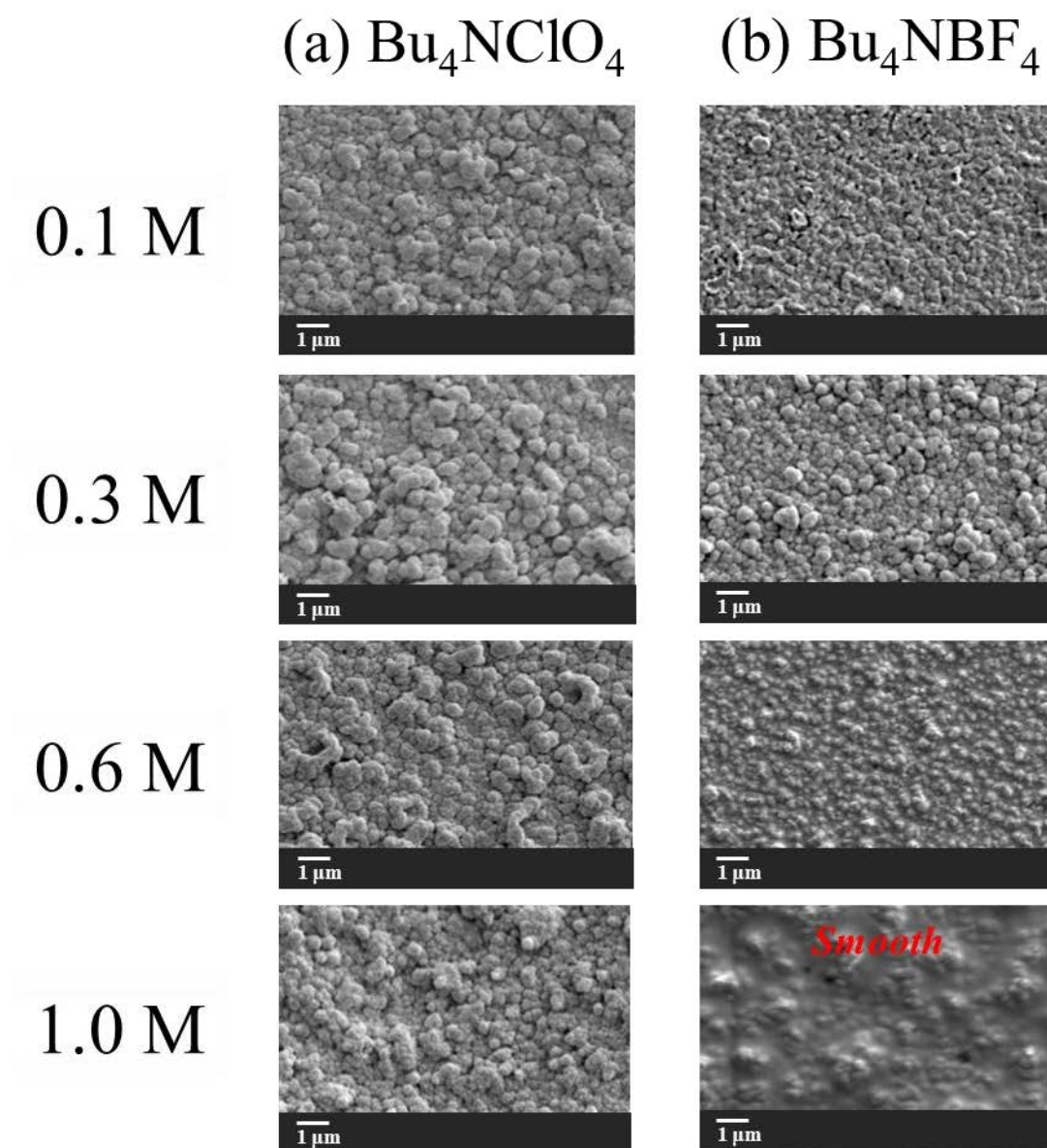


Figure 2-7 SEM images of polypyrrole obtained after linear sweep voltammetry measurement in neat pyrrole solutions containing 0.1, 0.3, 0.6, 1.0 M (a) Bu_4NClO_4 and (b) Bu_4NBF_4 .

その結果、電極上に得られたポリピロール膜は支持電解質の濃度が高くなるにつれて比較的平滑なモルフォロジーを有することが明らかになった。また、 Bu_4NBF_4 を用いた場合では、 Bu_4NClO_4 を用いた場合と比較して、より平滑なモルフォロジーが得られることが分かった。これは電解重合によって生じたピロールラジカルカチオンに対するカウンターアニオンの安定化に起因するものと考えられる。生じたピロールラジカルカチオンは生じた正電荷を中和するようにカウンターアニオン (ClO_4^- 及び BF_4^-) により安定化される。その際、用いたアニオンパーツのドナー性に依存してラジカルカチオンの安定性が異なる。 ClO_4^- のドナー性は 8.44、 BF_4^- は 6.03 と BF_4^- のドナー性は ClO_4^- と比較して低い。従って、 BF_4^- を用いることによって生じるラジカルカチオンの安定性が低くなり反応場である電極からバルク電解液へと拡散することなく即座にカップリング反応に移行し、分子量の増大を経て析出核の形成へとスムーズに進行するため、析出核密度が高くなり平滑なモルフォロジーを有するポリピロール膜が得られたものと考えられる。Figure 2-8 に示すように導電性高分子の形成プロセスは核形成過程と粒塊成長過程に大別される。つまり、 Bu_4NBF_4 の場合では、核形成過程が有利になるため、電極面全体にわたって核が形成されたことで平滑性が向上したと考えられる。一方、 Bu_4NClO_4 を用いた場合では、発生したラジカルカチオンはその低い反応性からバルク中へ拡散を伴うことで、十分量の析出核が形成せず、早期に粒塊成長過程へと移行したのと考えられる。結果として、比較的サイズの大きい粒塊が形成されてしまったものと推察される。このように粒塊成長過程が優勢となる電解条件では、多孔質基体細孔内部に均一な導電性高分子膜を得ることは困難となるため、より平滑なモルフォロジーであることが望まれる。上記のリニアスイープボルタモグラム及び SEM 観察結果から以降の実験では支持電解質として 1.0 M Bu_4NBF_4 を使用することにした。

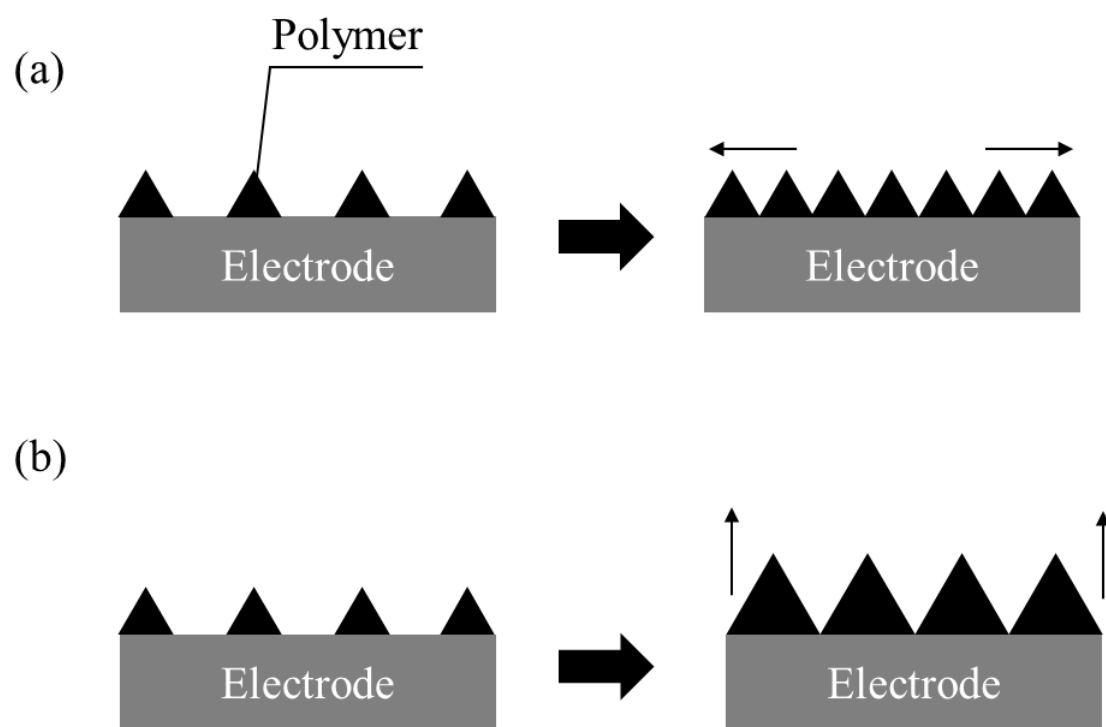


Figure 2-8 Schematic diagram of (a) nucleation process and (b) grain growth process.

2.3.2. ニートピロール溶液中でのカーボンフェルトへの付き回り性の評価

次に、前述の検討により決定した電解条件において多孔質基体としてカーボンフェルトにピロールの定電位電解重合を行い、本着想原理の妥当性を検証した。

ニートピロール溶液 (25°C) において通電量を 1、3、6、10 C と変化させてピロールの定電位電解重合実施後、カーボンフェルトが対極に対峙していた最表面部分 (外部) と電極の中心部分 (内部) の SEM 観察を行った (Figure 2-9)。

その結果、カーボンフェルト外部においては、通電量が増加するにつれてより多くのポリピロールの析出していることが明らかとなった。これに対して、カーボンフェルト内部では 6 C まで通電してもポリピロールの析出は観察されなかった。10 C まで通電した時には僅かにポリピロールの析出が観察された。即ちこの結果は、ニートピロール溶液という拡散に支配されない電解条件下であるのにも関わらず多孔質基体細孔内部にまで導電性高分子膜を効果的に形成させることができなかったことを示している。これは、ニートピロール溶液中に含まれる支持電解質の溶解・解離がまだ不十分であり、印加される電位がフェルト外部と内部とでは異なっていたことが示唆される。

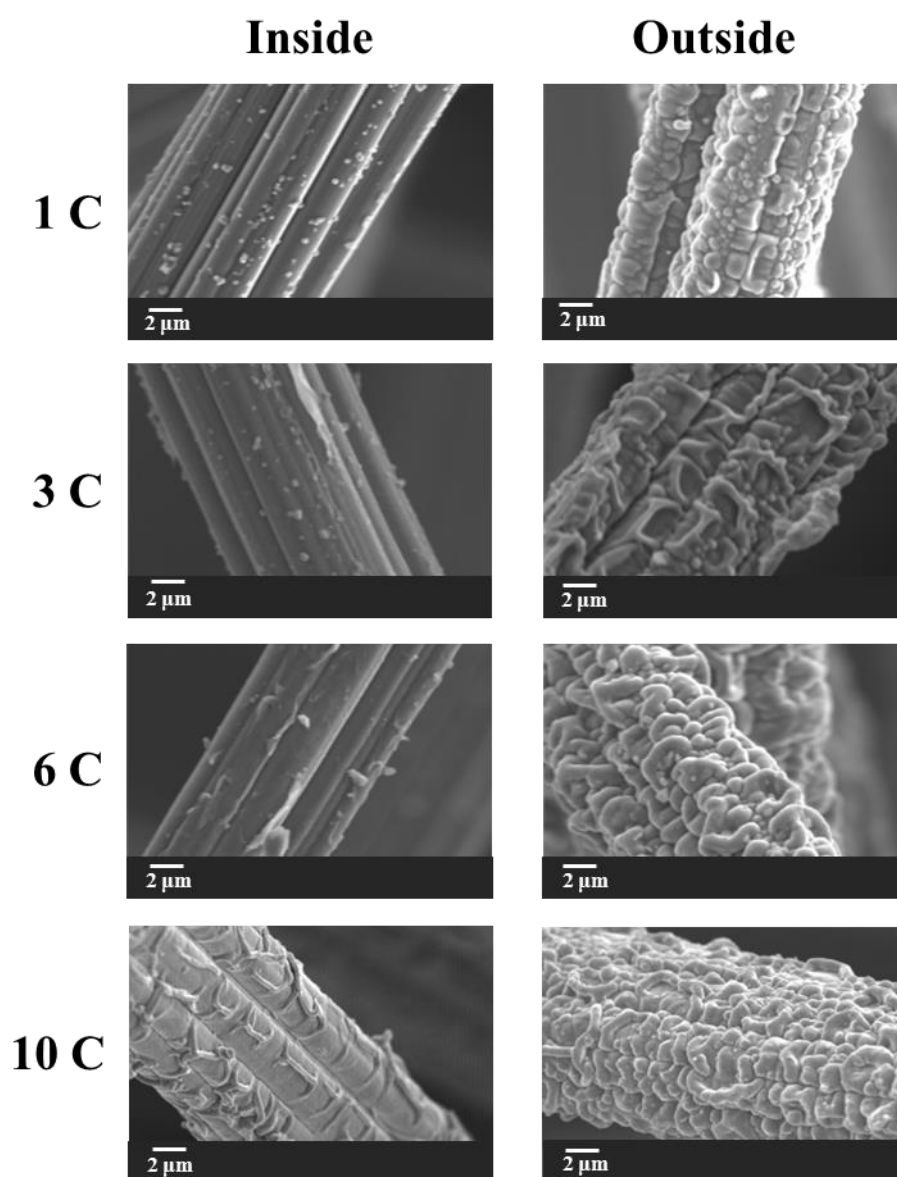


Figure 2-9 SEM images of the carbon fibers outside and inside the carbon felt electrodes after electrochemical polymerization of pyrrole at 1.0V vs. Fc/Fc^+ in neat pyrrole solution containing 1.0 M Bu_4NBF_4 at 25 °C.

2.3.3. 昇温条件下におけるニートピロール溶液中でのカーボンフェルトへの付き回り性の評価

上記の結果を踏まえ、支持電解質の溶解・解離を促すために昇温条件下 (75°C) において同様の実験を実施した (Figure 2-10)。また、比較実験として昇温条件下において、0.1 M ピロール溶液を用いて同様の実験を実施した (Figure 2-11)。

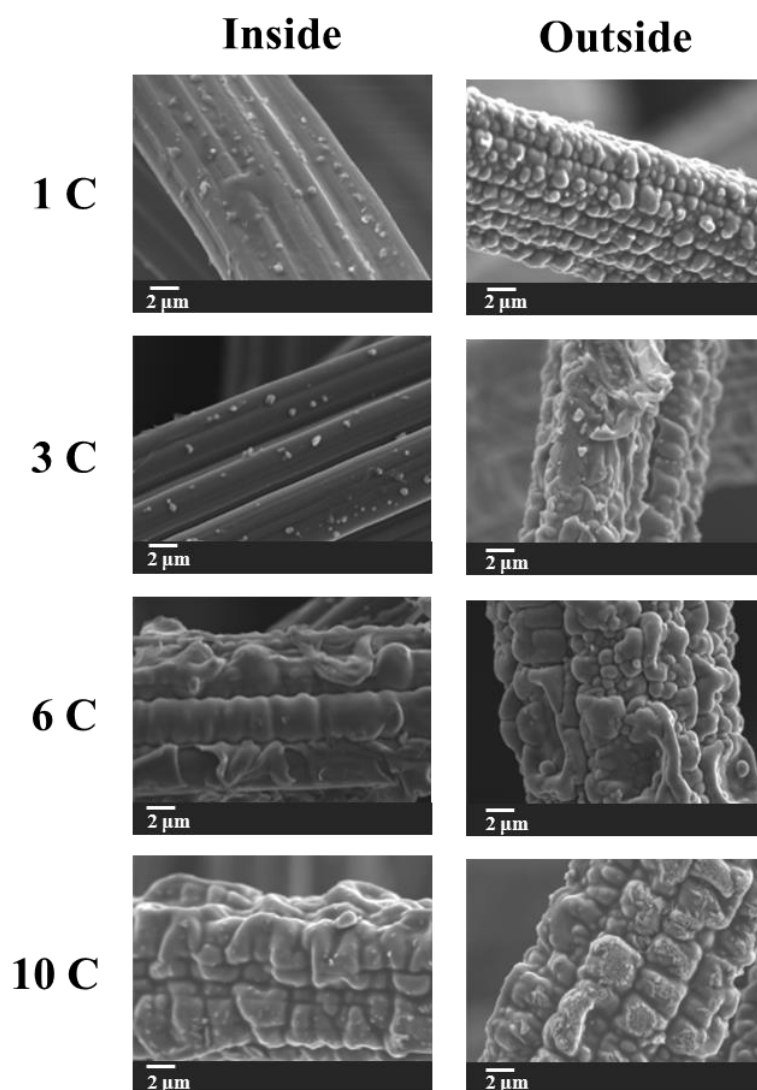


Figure 2-10 SEM images of the carbon fibers outside and inside the carbon felt electrodes after electrochemical polymerization of pyrrole at 1.0 V vs. Fc/Fc^+ in neat pyrrole solution containing 1.0 M Bu_4NBF_4 at 75 °C.

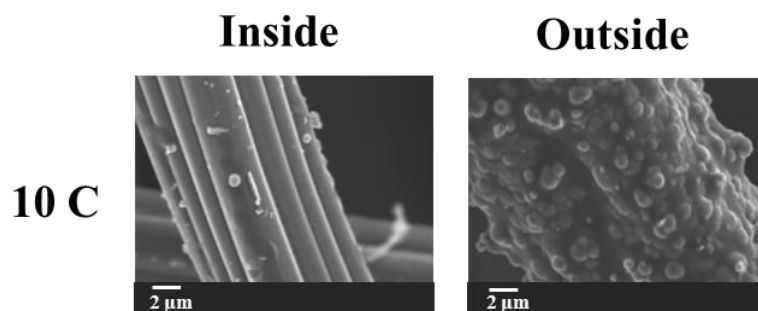


Figure 2-11 SEM images of the carbon fibers outside and inside the carbon felt electrodes after electrochemical polymerization of pyrrole at 1.0 V vs. Fc/Fc^+ in 0.7 vol% (0.1 M) pyrrole containing 1.0 M Bu_4NBF_4 /acetonitrile solution at 75 °C.

その結果、25°Cで得られた結果と同様にカーボンフェルト外部では、通電量が増加するにつれてより多くのポリピロールの析出していることが明らかとなった。これに対して、カーボンフェルト内部では6 C以上の通電時においてフェルト繊維表面へのポリピロールの析出が確認された。更に、10 Cまで通電時には外部と同程度のポリピロールの析出も確認された。これは、昇温条件下とすることでニートピロール溶液中に含まれる支持電解質の溶解・解離が十分に促され、均一に電位が印加されたことが示唆される。また、比較で行った0.1 Mピロール溶液を用いた実験では、たとえ75°Cの昇温条件下において10 Cまで通電した場合でもカーボンフェルト内部へのポリピロールの析出は見受けられなかった。つまり反応温度を昇温させても比較的低濃度のモノマー溶液ではカーボンフェルト内部へのモノマー輸送には限界があることが伺える。

2.3.4. ニート及び高濃度モノマー溶液中でのリニアスイープボルタンメトリー

上記の実験結果から多孔質基体細孔内部へのモノマー輸送のみならず、支持電解質の溶解・解離も多孔質基体細孔内部に均一な導電性高分子膜を形成させるための重要なファクターであることがわかった。アセトニトリルの誘電率 (35.89) と比較してピロールの誘電率 (7.5) は低いためニートピロール溶液中では支持電解質を十分に溶解・解離させることが困難である^{20,21}。そのため、比較的高い誘電率をもつ極性溶媒であるアセトニトリルを添加し、その影響をリニアスイープボルタンメトリー測定により評価した。

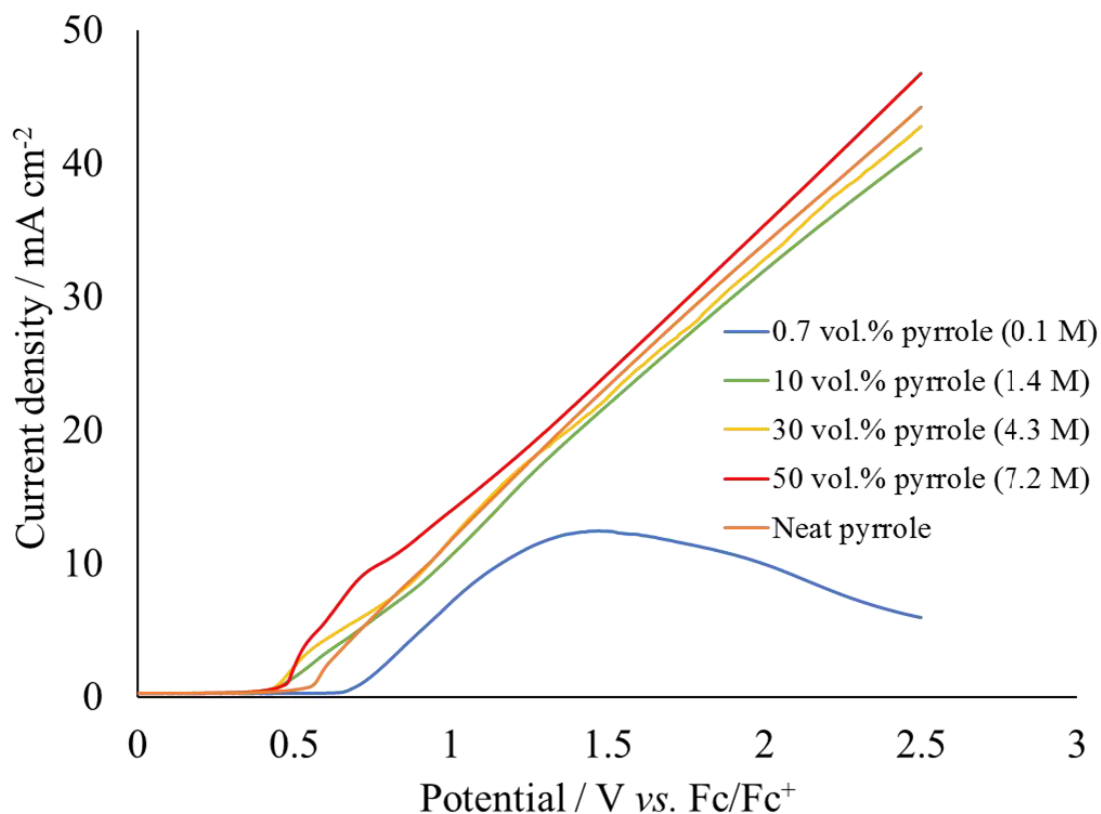


Figure 2-12 Linear sweep voltammograms for the oxidation of pyrrole monomer at FTO electrode in 0.7 (0.1 M), 10 (1.4 M), 30 (4.3 M), 50 vol.% (7.2 M) and neat pyrrole.

Figure 2-12 には 0.7、10、30、50 vol.%及びニートピロール電解液中でリニアスイープボルタンメトリー測定を実施した結果を示す。いずれの電解液においてもピロールの酸化に対応した電流値が確認された。10 vol.%ピロール溶液よりも高濃度ピロール溶液中で測定を行った場合、電位の掃引にしたがって電流値は単純に増加した。一方、常用される濃度帯である 0.1 M ピロール溶液を用いた場合には、電位の掃引にしたがいピロール酸化に対応する電流値が確認されたものの、1.5 V 付近をピークとし、その後は電流値が減少した。これはピロールの酸化が進行するにつれて電極近傍のモノマーが消費され、バルクからの拡散によって電極反応が律せられたためと考えられる。

以上の結果から、常用される濃度域である 0.1 M 程度のモノマー溶液を用いた場合には重合反応の進行に伴い、電極反応がモノマー拡散によって支配されると予想されるが、10 vol.%以上の高濃度ピロール溶液では、拡散の支配から逃れることが可能となり、目的とする多孔質基板細孔内部に至るまで緻密な導電性高分子を形成できることが期待できる。

2.3.5. 高濃度ピロール溶液中でのカーボンフェルトへの付き回り性の評価

前項のリニアスイープボルタンメトリーよりニートピロール溶液でなくても、少量の溶媒を添加した高濃度ピロール溶液とすることによって拡散に支配されない環境下で且つ支持電解質を十分に溶解・解離した電解重合環境を提供できることがわかった。

そこで、温度条件を 25°C、高濃度ピロール溶液として 10, 30, 50 vol.% ピロール溶液を用いてカーボンフェルトへの定電位電解重合を実施し、ポリピロール膜の付き回り性の評価を SEM 観察により行った (Figure 2-13)。

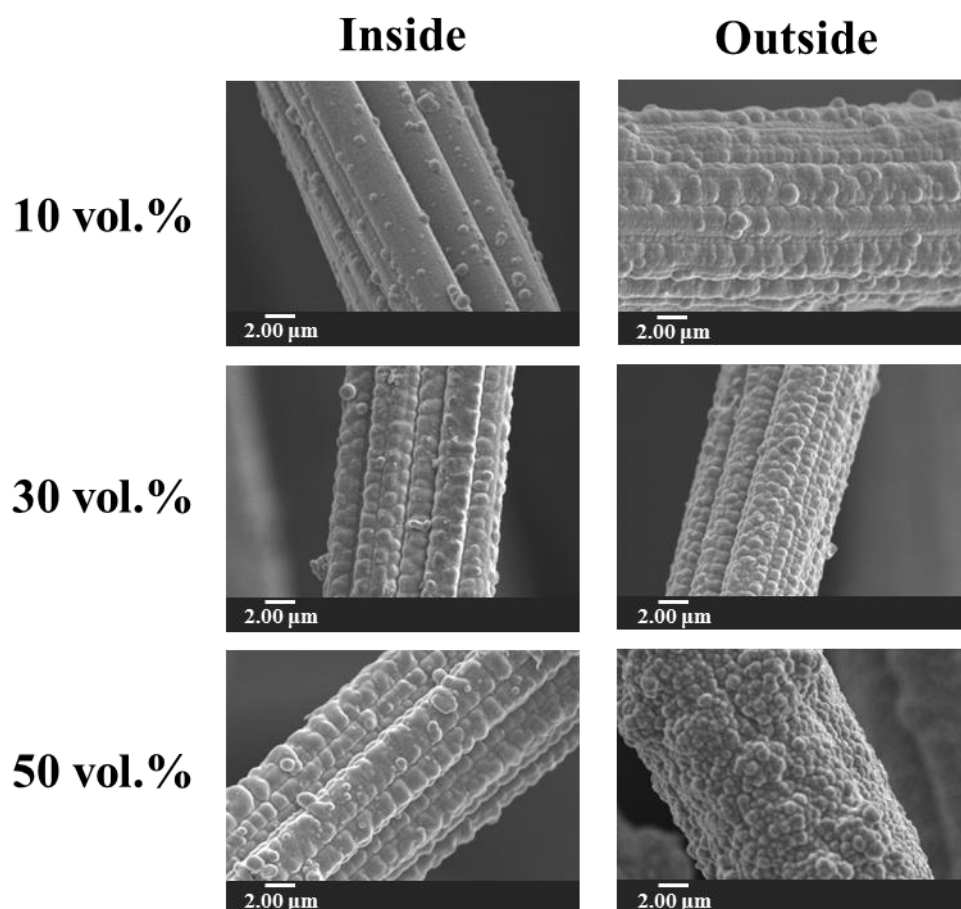


Figure 2-13 SEM images of the carbon fibers outside and inside the carbon felt electrodes after electrochemical polymerization of pyrrole at 1.0V vs. Fc/Fc^+ in 0.7 (0.1 M), 10 (1.4 M), 30 (4.3 M), and 50 vol.% (7.2 M) solution containing 1.0 M Bu_4NBF_4 at 25 °C.

10 vol.% ピロール溶液中で電解重合を実施した場合、カーボンフェルト内部にポリピロールの析出をほとんど確認することができなかった。これは 0.1 M (0.7 vol.%) ピロール溶液中で電解重合を実施した場合と同様にモノマー濃度が不十分であったことから多孔質基体細孔内部にまで十分に物質供給が行われなかったためと考えられる。これに対して、30、50 vol.% ピロール溶液中で電解重合を実施した場合、カーボンフェルト内部にまでポリピロールの析出が確認された。

これは前項で考察した通り、高濃度ピロール溶液はモノマー濃度が非常に高く拡散に支配されない環境下でありながら、極性溶媒の添加により支持電解質が十分に溶解・解離しているため、モノマーの拡散層が生じない上、カーボンフェルト内部にまで電位が均一に印加されたことによって均一なポリピロール膜が形成されたものと考えられる。

2.3.6. 交流インピーダンス法による溶液抵抗の測定

これまでの結果から多孔質基体細孔内部にまで隙間なく導電性高分子膜を形成するためには支持電解質の溶解・解離も重要であることが伺える。

そこで、各種電解重合溶液に対して交流インピーダンス法によりナイキストプロットを作成し、それぞれの溶液抵抗を算出し、支持電解質の解離の影響について評価した(Figure 2-14)。

ナイキストプロットの x 軸は溶液抵抗を示す。ニートピロール溶液の抵抗値はいずれのピロール溶液と比較して最も大きい溶液抵抗を示した。これに対して、溶媒としてアセトニトリルを添加することによって溶液抵抗は大きく減少した。更に、より多くのアセトニトリルを添加するにつれて溶液抵抗は減少した。これはアセトニトリルの添加量が増大するにつれて電解液中の支持電解質の解離が促され、抵抗値が下がったものと考えられる。

Figure 2-15 はそれぞれの電解液中で電解重合を実施した際の電極表面付近の模式図である。常用されてきた濃度帯（およそ 1 M 以下）において電解重合を実施した場合 (Figure 2-15a)、電解重合初期に電極近傍のモノマーが酸化され、ポリマーを生成・析出することでモノマーが消費される。次に、電極近傍ではモノマーの消費による濃度勾配が生じていることから、モノマーが拡散によりバルク電解液から供給される。この時に、バルク電解液から供給されるモノマーから最も近い電極表面において優先的に重合が進行し、粒塊成長が促される。結果として多孔質基体の電極表層での析出が優位になる。一方、ニートモノマー溶液中では (Figure 2-15b)、モノマー濃度が過剰となっているため、常にモノマーが供給されてることになる。しかしながら、支持電解質の溶解・解離が不十分であるため電極は十分に分極されていない。故に、印加される電位にムラが生じ、対極に対峙した最も表層部分でのポリマー形成が優位になる。結果として、多孔質

基体細孔内部への導電性高分子の形成は困難になる。これに対して、極性溶媒を添加した高濃度モノマー溶液では (Figure 2-15c)、モノマー濃度が過剰となっているため、モノマー消費が起こっても常に電極近傍には十分なモノマーが存在している。同時に、支持電解質の溶解・解離も良好であることから、分極も電極各所において均一になる。これにより、電極表面にわたって均一にポリマーが析出し、偏ったポリマー析出は起こらない。結果として、多孔質基体細孔内部にまで均一な導電性高分子膜が形成されたものと考えられる。

従って、多孔質基体細孔内部に隙間なく緻密な導電性高分子膜を形成するためにはモノマーの効率的な物質輸送と支持電解質の解離による均一な分極の両立が重要であるといえる。

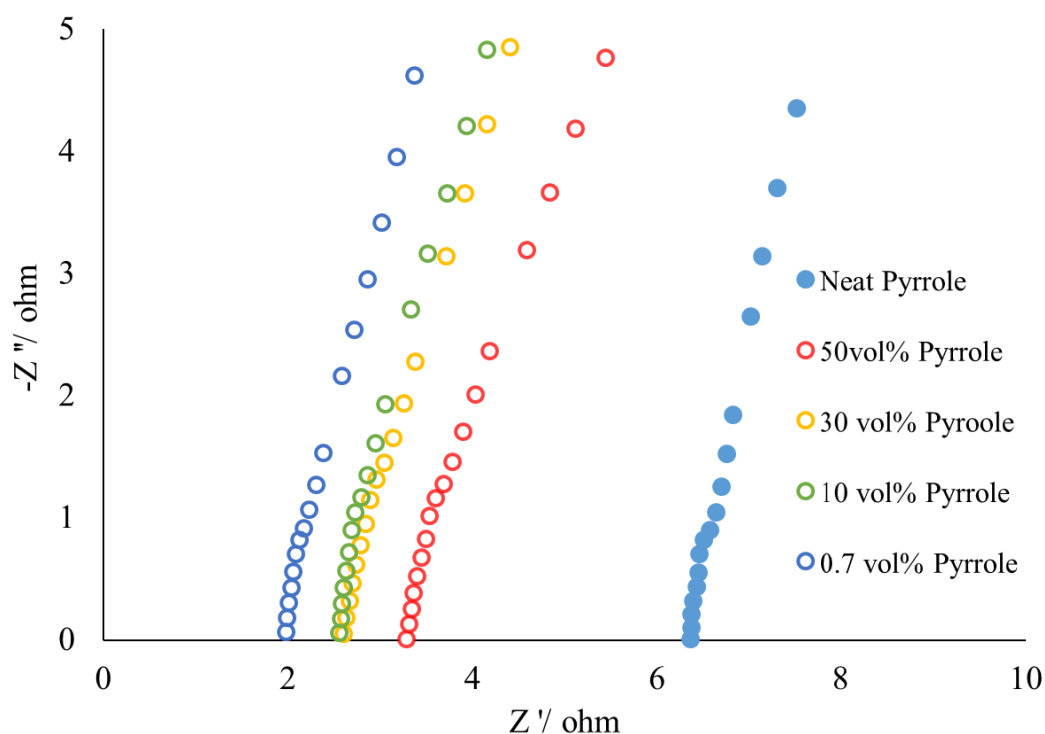


Figure 2-14 Nyquist plots obtained by alternating-current impedance measurement in 0.7 (0.1 M), 10 (1.4 M), 30 (4.3 M), 50 vol.% (7.2 M) and neat pyrrole solution (25°C) at OCP.

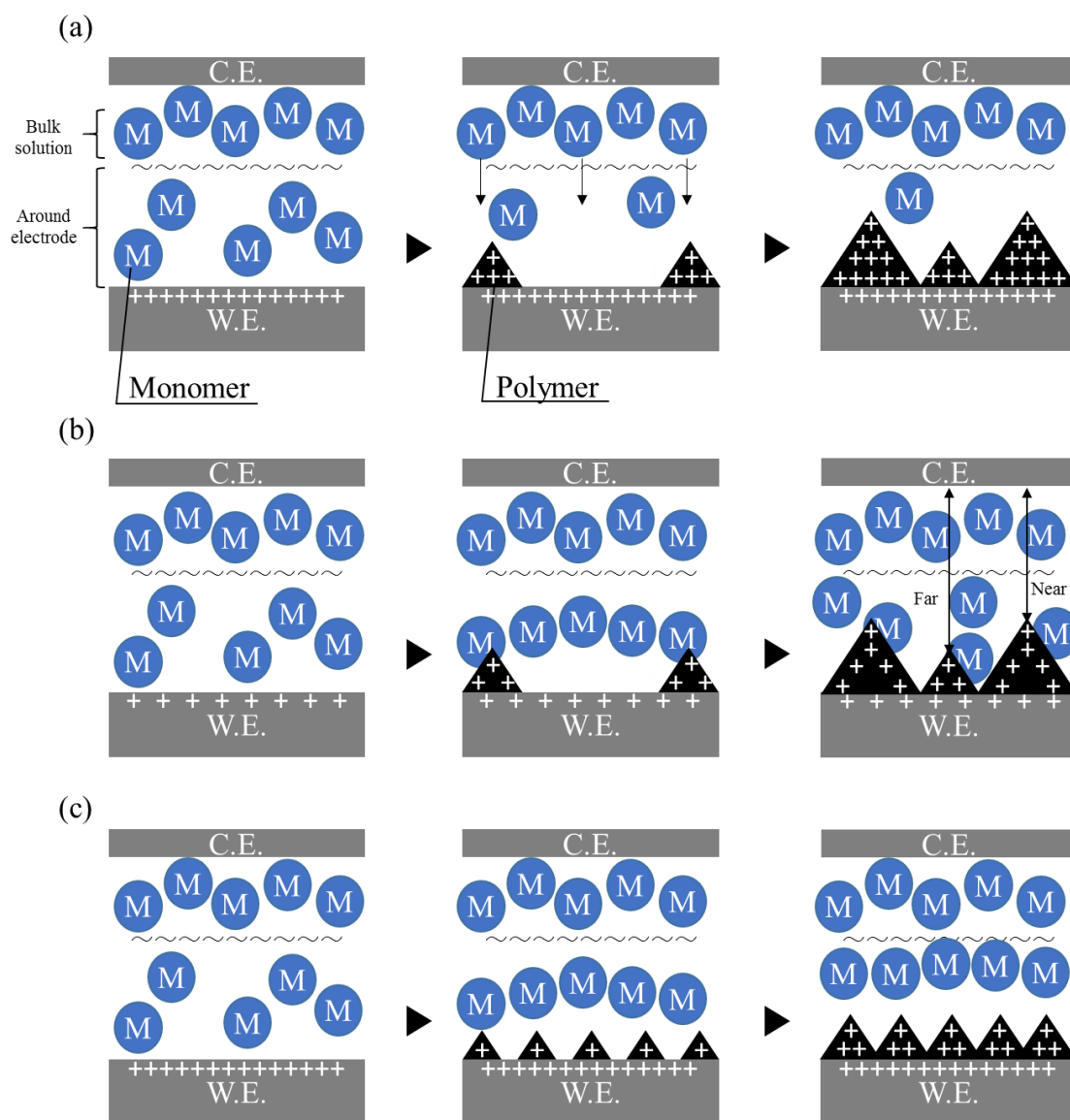


Figure 2-15 Schematic diagrams of electrochemical process in (a) conventional electrolytic solution, (b) neat monomer solution, (c) highly concentrated monomer solution.

2.3.7. SEM 観察によるカーボン多孔体への付き回り性の評価

多孔質基体にはカーボンフェルトのような繊維状のものや数マイクロメートルの細孔径をもつものまで多岐にわたり、応用されるデバイスに適した多孔質基体が用いられる。そのため、多孔質基体の形状や細孔の大きさに依存することなく導電性高分子膜を均一に形成する手法が要求される。前項まで用いていたカーボンフェルトは不定形の数百マイクロメートル程の細孔径を有する多孔質基体であるため、本手法の汎用性の証明には至っていない。

そこで、本手法の汎用性を検討するために 1 及び 10 μm の連結孔を有するカーボン多孔体を用いて 0.7、30 vol.%、ニートピロール溶液中それぞれで得られたポリピロールの付き回り性を多孔質基体断面の SEM 観察により評価した (Figure2-16)。

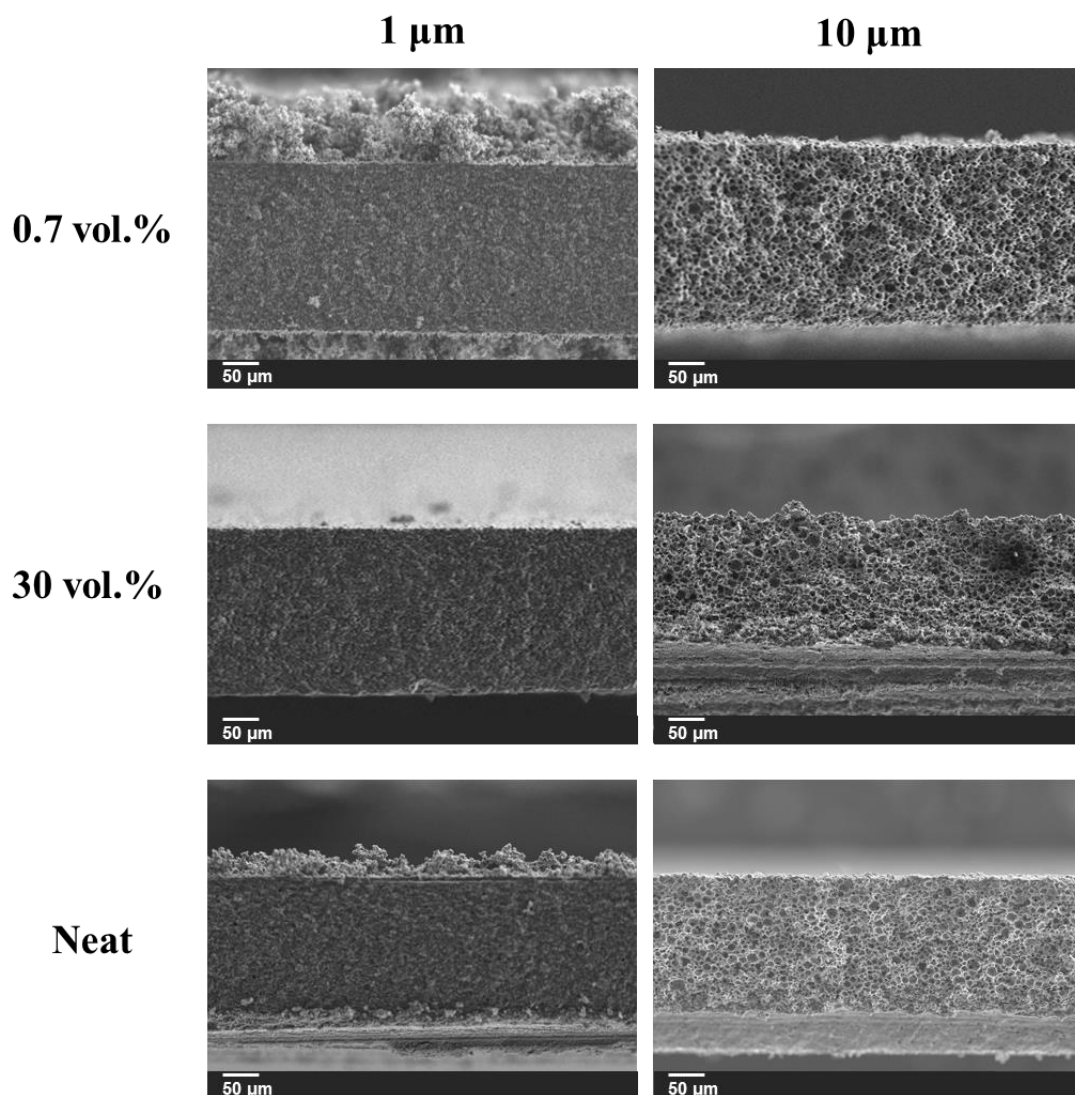


Figure 2-16 Cross sectional SEM images of 1 and 10 μm porous carbon electrodes after the electrochemical polymerization in 0.7, 30 vol.% pyrrole in 1.0 M Bu_4NBF_4 /acetonitrile solutions and neat pyrrole solution containing in 1.0 M Bu_4NBF_4 at 25°C.

1 μm の細孔径を有するカーボン多孔体に対してピロールの定電位電解重合を実施した場合、0.7 vol.%及びニートピロール溶液中で得られたポリピロール膜はカーボン多孔体の表層に降り積もるようにして得られた。特に、0.7 vol.% ピロール溶液中で得られたポリピロール膜はニートピロール溶液中で得られたものと比較してより顕著に多孔体電極の表層部に析出する様子が確認された。対照的に、10 μm の細孔径を有するカーボン多孔体を用いた場合、0.7 vol.%及びニートピロール溶液中で得られたポリピロール膜はカーボン多孔体の内部全体にわたって観察され、電極表層に偏ったポリピロール膜は観察されなかった。また、30 vol.% ピロール溶液を用いた場合では1 及び 10 μm のいずれの細孔径を有するカーボン多孔体でも電極表層に偏ったポリピロール膜は観察されなかった。

これは、効率的なモノマー輸送と支持電解質の良好な解離による溶液抵抗の低下が両立している 30 vol.% ピロール溶液を用いることによって最も細孔径の小さな 1 μm の連結孔を有するカーボン多孔体においても付き回り良くポリピロール膜が得られたものと考えられる。

2.3.8. EDXを用いた元素マッピングによるカーボン多孔体への付き回り性の評価

続いて、定電位電解重合後の10 μm の細孔を有するカーボン多孔体断面をEDXにより元素マッピングを行うことで、得られたポリピロール膜の分布について評価した (Figure 2-17)。本実験で評価するポリピロール膜はドーパントとして BF_4 が導入されている。そこで、EDXによる元素マッピングではフッ素を検出して分析を行った。

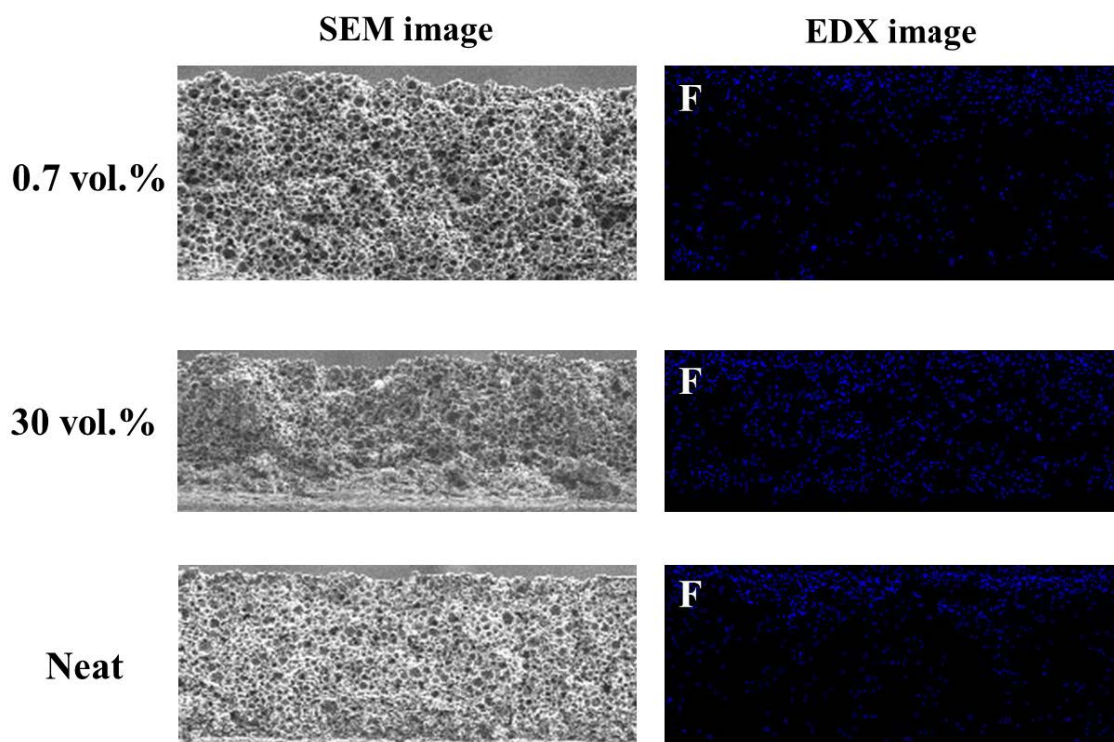


Figure 2-17 Cross sectional SEM images of 10 μm porous carbon electrodes and EDX elemental mapping images of fluorine atoms into 10 μm porous carbon electrodes after the electrochemical polymerization in 0.7, 30 vol.% pyrrole in 1.0 M Bu_4NBF_4 /acetonitrile solutions and neat pyrrole solution containing in 1.0 M Bu_4NBF_4 at 25°C.

その結果、いずれのピロール溶液を用いても 10 μm の細孔を有するカーボン多孔体に電解重合を行った場合では、カーボン多孔体断面全体にわたってフッ素が検出された。しかしながら、0.7 vol.%及びニートピロール溶液を用いた場合では、カーボン多孔体は比較的表層部に偏っていることが確認された。

これはモノマーの物質輸送の乏しい電解液である 0.7 vol.%及び溶液抵抗の大きなニートピロール溶液を用いた場合には、10 μm の細孔を有するカーボン多孔体に対して均一にポリピロール膜を得ることが困難であることを示している。

また、定電位電解重合後の 1 μm の細孔を有するカーボン多孔体断面を EDX により元素マッピングを行うことでポリピロール膜の分布について評価した (Figure 2-18)。同様に EDX による元素マッピングではフッ素を検出して分析を行った。

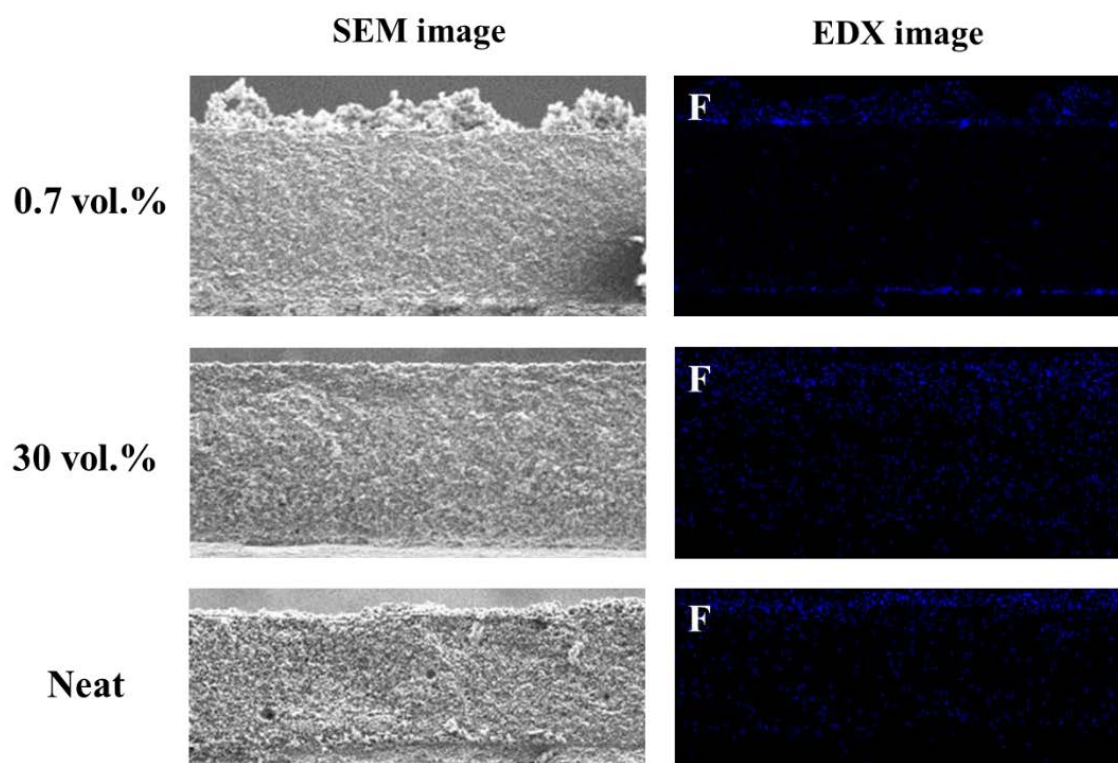


Figure 2-18 Cross sectional SEM images of 1 μm porous carbon electrodes and EDX elemental mapping images of fluorine atoms into 1 μm porous carbon electrodes after the electrochemical polymerization in 0.7, 30 vol.% pyrrole in 1.0 M Bu_4NBF_4 /acetonitrile solutions and neat pyrrole solution containing in 1.0 M Bu_4NBF_4 at 25°C.

その結果、0.7 vol.%及びニートピロール溶液を用いて 1 μm の細孔径を有するカーボン多孔体に電解重合を行った場合には、カーボン多孔体表層にのみ偏ってフッ素が検出された。特に、0.7 vol.%及びニートピロール溶液を用いた場合には、カーボン多孔体断面の中心部分にフッ素はほとんど検出されなかった。しかしながら、30 vol.% ピロール溶液を用いた場合では、比較的カーボン多孔体全体にわたって均一にフッ素が検出された。

これらの結果は、一般的な濃度帯である 0.7 vol.% ピロール溶液を用いた場合ではモノマーの物質輸送が十分でないことから 1 μm の細孔径を有するカーボン多孔体内部にまで均一な導電性高分子膜を得ることが極めて困難であることを示している。また、ニートピロール溶液を用いた場合でも、支持電解質の溶解・解離が不十分であることから電極の分極の程度が低く、内部にまで均一なポリピロール膜が得られないことを示している。すなわち、多孔体内部にまで均一な導電性高分子膜を得るためにはこれら良好な物質輸送と良好なイオン伝導性を兼備した重合溶液の選定が重要であることが明らかになった。

2.3.9. カーボン多孔体内部のポリピロール膜の電流応答による付き回り性の評価

最後に、カーボン多孔体内部のポリピロール膜の電流応答により付き回り性を評価した。評価方法としては、定電位電解重合を実施した後、カーボン多孔体の電極表面に析出したポリピロールはサンドペーパーによって研磨し、電極内部にのみ形成されたポリピロール膜の電流応答を測定した (Figure 2-19)。

電解重合実施後の 10 μm の細孔を有するカーボン多孔体では、0.7 vol.%, 30 vol.%, ニートピロール溶液のいずれの電解液を用いても同程度の電流応答が得られた (Figure 2-19a)。これに対して、電解重合実施後の 1 μm の細孔を有するカーボン多孔体では、0.7 vol.% ピロール溶液を用いてポリピロール膜を得た場合の電流応答が最も小さく、30 vol.% ピロール溶液を用いてポリピロール膜を得た場合が最も大きな電流応答を示した (Figure 2-19b)。

この電流応答はカーボン多孔体内部に存在するポリピロールに対応して得られている電流応答であり、カーボン多孔体内部におけるポリピロールの析出量が多くなるにつれて大きな電流応答を示す。従って、0.7 vol.% ピロール溶液を用いた場合、カーボン多孔体内部へのポリピロール膜の析出量が最も少なく、30 vol.% ピロール溶液を用いた場合、カーボン多孔体内部へのポリピロール膜の析出量が最も多いことが実証された。

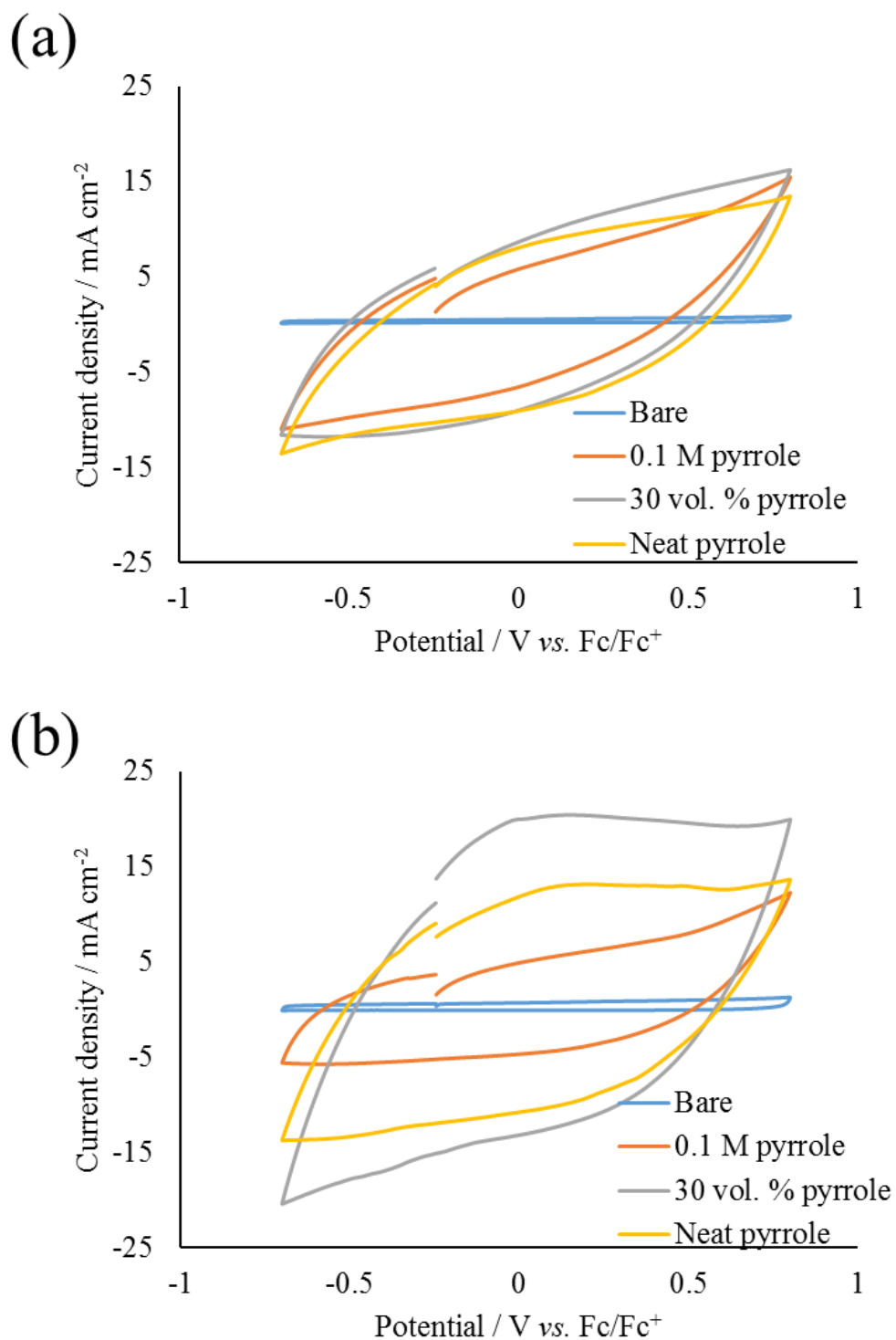


Figure 2-19 Cyclic voltammograms of polypyrrole/porous carbon electrodes with (a) 10 and (b) 1 μm prepared in 0.1 M, 30 vol. %, and neat pyrrole solutions containing 1.0 M Bu_4NBF_4 at 25°C. Scan rate, 0.05 V s⁻¹.

2.4. 結言

本章では、ニート及び高濃度ピロール溶液を用い、多孔質基体であるカーボンフェルト及びカーボン多孔体へのポリピロール膜の付き回り性について検討を行った。

ニートピロール溶液を電解液として利用することによってカーボンフェルトの中心部分にまでポリピロール膜が形成されることを見出した。また、昇温条件下とすることによってカーボンフェルト中心部にまで付き回り良くポリピロール膜を形成することができた。更に、極性溶媒を添加した 30 vol.% 以上の高濃度ピロール溶液を用いることによって室温条件下でもカーボンフェルト中心部にまで付き回り良くポリピロール膜が形成された。

続いて、多孔質基体の汎用性について検討するために 1 及び 10 μm の細孔径を有するカーボン多孔体を使用して付き回り性の評価を実施した。その結果、30 vol.% ピロール溶液を用いることによって付き回り良く、カーボン多孔体内部にまで均一にポリピロールを形成できることが示された。

このような多孔質基体細孔内部に均一な導電性高分子膜を得る場合、モノマーの効率的な物質輸送と支持電解質の解離によるイオン伝導性の向上が両立している電解液を使用することが極めて重要であることが明らかとなった。

2.5. 参考文献

1. F. Huang, D. Chen, X. L. Zhang, R. A. Caruso, Y. B. Cheng, *Adv. Funct. Mater.* **20**, 1301 (2010).
2. S. Agarwala, M. Kevin, A. S. Wong, C. K. N. Peh, V. Thavasi, G. W. Ho, *ACS Appl. Mater.*, **111**, 219 (2010).
3. V. Gupta, N. Miura, *Electrochim. Acta*, **52**, 1721 (2006).
4. J. Wang, N. V. Myung, M. Yun, H. G. Monbouquette, *J. Electroanal. Chem.*, **575**, 139 (2005).
5. U. Rüdel, O. Geschke, K. Cammann, *Electroanalysis*, **8**, 1135 (1996).
6. E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon*, **39**, 937 (2001).
7. C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1480 (1997).
8. L. L. Zhang, R. Zhou, X. S. Zhao, *J. Mater. Chem.*, **20**, 5983 (2010).
9. E. Hourdakis, A. G. Nassiopoulou, *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **57**, 2679 (2010).
10. M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14943 (2004).
11. D. Chen, F. Huang, Y. B. Cheng, R. A. Caruso, *Adv. Mater.*, **21**, 2206 (2009).
12. K. J. Kim, Y. J. Kim, J. H. Kim, M. S. Park, *Mater. Chem. Phys.*, **131**, 547 (2011).
13. T. Kawasaki, *J. Electrostat.* **66**, 395 (2008).
14. J. Y. Hong, W. K. Oh, K. Y. Shin, O. S. Kwon, S. Son, J. Jang, *Biomaterials*, **33**, 5056 (2012).
15. K. Nakabayashi, T. Fuchigami, M. Atobe, *RSC Adv.*, **4**, 22938 (2014).
16. M. Atobe, S. Iizuka, T. Fuchigami, H. Yamamoto, *Chem. Lett.* **36**, 1448 (2007).
17. M. Hasegawa, H. Ishii, T. Fuchigami, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1503 (2002).

18. T. Fuchigami, S. Inagi, *Chem. Commun.*, **47**, 10211 (2011).
19. S. Patil, J. R. Mahajan, M. A. More, P. P. Patil, *Mater. Lett.*, **39**, 298 (1999).
20. C. Moreau, G. Douhéret, *J. Chem. Thermodynamics*, **8**, 403 (1976).
21. M. Ma, L. Guo, D. G. Anderson, O. C. Farokhzad, R. S. Langer, *U.S. Patent No. 9236556*, (2016).

第三章

高濃度モノマー溶液を電解液とする 電解共重合プロセスの開発

3.1. 緒言

3.1.1. 電解共重合法

電解共重合法は 2 種類以上のモノマーの共存下において電解重合を実施することによってそれぞれのモノマーユニットを含むポリマー、即ち、共重合体を電気化学的に得る手法である。得られる共重合体はそれぞれのモノマーに由来するホモポリマーの中間的な性質を有することから導電性高分子の性能のチューニングにしばしば利用される。例えば、Xu らは電解共重合法により 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) とインドールとの共重合体の作成に成功しており、膜のモルフォロジーや電気伝導度や熱安定性においてそれぞれのモノマーに由来するホモポリマーの中間的な性質を示すことを明らかにしている¹。また、Zhang らも同様に EDOT とピレンの共重合体の作成に成功しており、共重合体とすることによって導電性高分子が有するエレクトロクロミック特性のチューニングに成功している²。故に、電解共重合法は種々の導電性高分子特性のチューニングを可能にする優れた手法であるといえる。しかしながら、電解共重合法によって共重合体を作成するためには共存させるモノマーの反応性、即ち重合電位が近い必要があり、その適応範囲には限界がある。例えば、前述した EDOT とインドールの重合電位の差はほとんど無く、EDOT とピレンの重合電位の差は 0.1 V 以下である。このように電解共重合法によって導電性高分子の共重合体を得る場合、各モノマー間の重合電位が近い必要があり、電解共重合法が適応できるモノマーの組み合わせは多くない。

3.1.2. 電解共重合法についての先行研究

前述したように電解共重合法は共重合体を簡便に得る優れた手法である一方、一般に重合電位の近いモノマー間にのみにしか適応することができない。しかしながら、この問題に対する解決方法も報告されている。

例えば、三フッ化ホウ素－エーテル錯体 (BFEE) を利用した電解共重合法がそのひとつである。三フッ化ホウ素はルイス酸であることから、芳香族モノマーと作用することによってモノマーの酸化電位を低下させる効果が知られている³。そのため、一般的に非常に酸化電位が高く難重合性であるモノマーに対して利用される事が多い⁴。この効果を利用して酸化電位がかけ離れたモノマー同士の共重合体の作成が実施されている。Yijie 等は BFEE 中で電解共重合を試みることによって約 0.5 V ほど酸化電位が離れている EDOT とナフタレンの共重合体の作成に成功している⁵。しかしながら、BFEE は毒物であり取り扱いが難しく、グリーンケミストリーの観点から使用することは好ましくない物質である⁶。

これに対して、毒性の高い物質を用いることなく各モノマー間の反応性の違いを濃度差の拡大により達成する方法が報告されている。この方法により桑畑等は酸化電位が約 1 V ほど離れているピロールとチオフェンの共重合体の作成に成功している⁷。彼らは 0.1 M チオフェン (1.6 V vs. SCE) に対して酸化電位の低いピロール (0.6 V vs. SCE) を 2 mM と非常に低濃度にした電解液を使用している。これにより低濃度に含まれるピロールは電解重合の際に拡散律速となり、チオフェンの酸化よりも優先して進行しないような重合環境を構築している。

3.1.3. 本章の概要

電解共重合法において反応系中に存在するモノマーの反応性は非常に重要なファクターの一つである。これは、各モノマー間の反応性が著しく異なると反応性の高いモノマーの電解重合のみが進み、ホモポリマーが得られてしまう問題が生じるためである。先行研究において、桑畑らは酸化電位の低いモノマーを低濃度に含ませた電解液を利用することによって酸化電位が約 1 V ほど離れているモノマー間の共重合体の作成に成功している。本章では、電解共重合法の更なる適応範囲拡大を目指し、高濃度のモノマーを組み合わせることで更に酸化電位がかけ離れたモノマー間の電解共重合体を得るべく検討を行った。

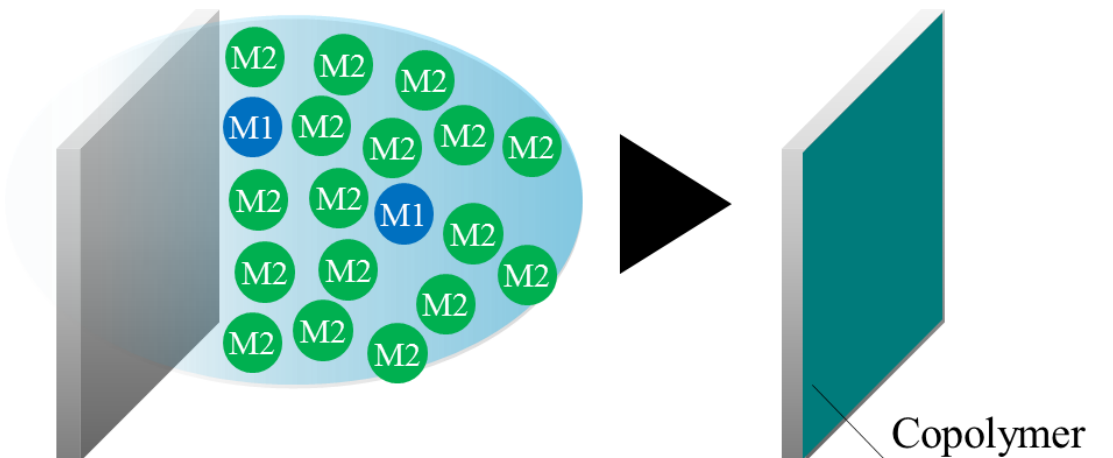


Figure 3-1 Electrochemical copolymerization of monomers with oxidation potentials that are significantly different from each other.

本章の概念図について Figure 3-1 に示す。本研究は酸化電位の高いモノマーを高濃度とし、酸化電位の低いモノマーを低濃度とした電解液中で電解共重合を実施することで所望の共重合体を得ることを目的とした。

本研究では、このような着想原理のもと、高濃度モノマーを組み合わせた電解液中での電解共重合法により共重合体を作成することを試み、得られた重合体に対して種々の測定法により物性評価を行った。

3.2. 実験及び実験操作

3.2.1. 装置

本章において用いた実験装置を以下に示す。

- ・電気化学測定

ALS660E 電気化学アナライザー ビー・エー・エス株式会社

- ・フーリエ変換赤外分光光度計

IRaffinity-1 株式会社島津製作所

- ・固体 ^{13}C 核磁気共鳴装置

600 MHz Bruker Avance III Bruker Co.

- ・四端子電気抵抗計

1116SLD 株式会社 扶桑製作所

- ・レーザーフォーカス変位計

LT-8100 株式会社キーエンス

- ・エネルギー分散型 X 線分析装置

Genesis XM2 EDAX Inc.

- ・紫外可視分光光度計

UV-1800 株式会社島津製作所

- ・電解槽

NEG 希釈カップ H-15 日電理化硝子株式会社

NEG 試験管 ニューリップ P-24 日電理化硝子株式会社

3.2.2. 試薬

本章において用いた試薬や溶媒を以下に示す。すべての試薬は前処理を行うことなく、購入したものをそのまま用いた。

- ・モノマー

3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) 神戸天然物化学株式会社

ベンゼン 関東化学

- ・支持電解質

テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート (Bu_4NBF_4) 東京化成工業株式会社

- ・溶媒

アセトニトリル (脱水) 関東化学

3.2.3. EDOT とベンゼンの共重合体の合成

1.0 M Bu_4NBF_4 、5 mM EDOT 及び 5 M ピロールを含むアセトニトリル溶液を電解液として定電位電解重合法を実施した。定電位電解重合は、3 電極系にて行った。作用極には、インジウムドープスズ (Indium doped tin oxide, ITO) 膜がコーティングされた導電性ガラス電極 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) あるいは白金板 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) を、対極には白金メッシュ ($3.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 、80 mesh) を、参照極には Ag/Ag^+ 電極を用いた。印加電位は 1.9、2.1、2.3 V vs. Ag/Ag^+ とし、25°C において 0.3 あるいは 1 C 通電した。比較実験として 1.0 M Bu_4NBF_4 と 5 mM EDOT あるいは 5 M ピロールを含むそれぞれのアセトニトリル溶液を用いて EDOT 及びベンゼンの電解重合を実施し、ホモポリマーを合成した。重合後、電極上に得られた重合膜はアセトニトリルにより洗浄し、大気下において乾燥させた。

3.2.4. リニアスイープボルタンメトリー測定 (LSV)

1.0 M Bu₄NBF₄を含む 1、5、10、100 mM EDOT/アセトニトリル溶液及び 1.0 M Bu₄NBF₄を含む 0.1、1、3、5 M ベンゼン/アセトニトリル溶液それぞれを電解液としてリニアスイープボルタンメトリー測定を実施した。リニアスイープボルタンメトリーは 3 電極系にて行った。作用極には、インジウムドーブスズ (Indium doped tin oxide, ITO) 膜がコーティングされた導電性ガラス電極 (1×1 cm²) を、対極には白金メッシュ (3.5×2.5 cm²、80 mesh)を、参照極には Ag/Ag⁺ 電極を用いた。温度は 25°C、掃引速度は 50 mV s⁻¹ とした。

3.2.5. フーリエ変換赤外分光測定 (FTIR)

本測定では十分量の poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)、ポリフェニレン (PP) ならびに共重合体のサンプルを得るために通電量を 1.0 C cm⁻² に延長して定電位電解重合 (2.1 V vs. Ag/Ag⁺) を実施した。得られたサンプルを電極上から削り取り、粉状のサンプルを KBr 錠剤法により FTIR 測定を実施した。

3.2.6. 固体 ¹³C 核磁気共鳴 FTIR 測定 (NMR)

本測定では十分量の共重合体のサンプルを得るために、作用電極として比較的面积の大きな ITO 電極 (1.5×8.0 cm²) を用いて定電位電解重合 (2.1 V vs. Ag/Ag⁺、1.0 C cm⁻²) を実施した。電解重合実施後、得られた重合膜はアセトニトリルにより洗浄し、1.0 M Bu₄NBF₄ を含むアセトニトリル中において -1.0 V vs. Ag/Ag⁺ の電位で 30 分間脱ドーブした。その後、重合膜をアセトニトリルにより洗浄し、大気下で乾燥させた。得られた重合膜を電極上から削り取り、粉状のサンプルを固体 ¹³C NMR 測定した。サンプルはジルコニア NMR ローター ($\phi=4.0$ mm) に充填した。サンプルの ¹³C 単一パルス励起ーマジック核回転 (SPE-MAS)

NMR スペクトルは MAS 回転周波数 10.0 kHz で測定した。 ^{13}C 化学シフトは外部標準試料としてグリシン粉末のカルボキシル炭素の信号 176.03 ppm (TMS 0 ppm) を基準にして行った。

3.2.7. 電気伝導度の測定

四端子法により PEDOT、PP、共重合体のフリースタンド膜から抵抗値 R を測定し (1) 式より電気伝導度 σ [S cm^{-1}] を算出した。尚、膜厚 D [cm] はレーザーフォーカス変位計により測定した。 L は端子間距離 [cm]、 W はサンプル幅 (≡電極幅) [cm] を示す。本測定では十分量の poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)、ポリフェニレン (PP)、共重合体のサンプルを得るために通電量を 1.0 C cm^{-2} に延長して定電位電解重合 ($2.1 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$) を実施した。作用極には、白金板 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) を、対極には白金メッシュ ($3.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 、80 mesh) を、参照極には Ag/Ag^+ 電極を用いた。得られた重合膜は白金板から粘着テープ (No. 515 日東電工株式会社) により剥離し、フリースタンド膜を得た。

$$\sigma = \frac{L}{R \times W \times d} \quad (1)$$

3.2.8. サイクリックボルタンメトリー測定

各種電位にて定電位電解重合実施後 (1.9 、 2.1 、 $2.3 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ 、 0.3 C cm^{-2})、得られた重合体をサイクリックボルタンメトリー測定を行った。サイクリックボルタンメトリーは、3 電極系にて行った。作用極には、重合後の重合膜で被覆された ITO 電極を、対極には Pt メッシュ ($3.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 、80 mesh) を、参照極には Ag/Ag^+ 電極を用いた。測定溶液は $1.0 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$ 水溶液とし、 25°C で実施した。掃引速度は 50 mV s^{-1} とした。

3.2.9. エネルギー分散型 X 線分析 (EDX)

異なる重合電位 (1.9、2.1、2.3 V vs. Ag/Ag⁺) で得られた共重合体の元素分析を EDX により実施した。本測定では十分量の共重合体のサンプルを得るために通電量を 1.0 C cm⁻² に延長して定電位電解重合を実施した。重合後、電極上に得られた重合膜はアセトニトリルにより洗浄し、大気下において乾燥後、測定を実施した。

3.2.10. 紫外可視分光測定 (UV-Vis)

定電位電解重合実施後、得られた重合膜はアセトニトリルにより洗浄し、1.0 M Bu₄NBF₄ を含むアセトニトリル溶液中、-1.0 V vs. Ag/Ag⁺ の電位にて 30 分間脱ドーブした。重合膜はアセトニトリルにより洗浄し、大気下で乾燥させた。その後、ITO 電極上に析出した PEDOT 及び共重合体の UV-Vis スペクトルを測定した。一方、ITO 上に得られた PP 膜はまだら状に得られ UV-Vis スペクトルの測定が困難であった。しかしながら、PP の UV-Vis スペクトルは以前に報告されていることから、これらのデータを用いて最大吸収波長及び吸収端の推定に利用した⁸。

3.3. 実験結果及び考察

3.3.1. LSV による重合条件の検討

まず始めに、各濃度の EDOT 及びベンゼンを含む電解液中においてモノマー酸化の LSV 測定を実施した (Figure 3-2)。

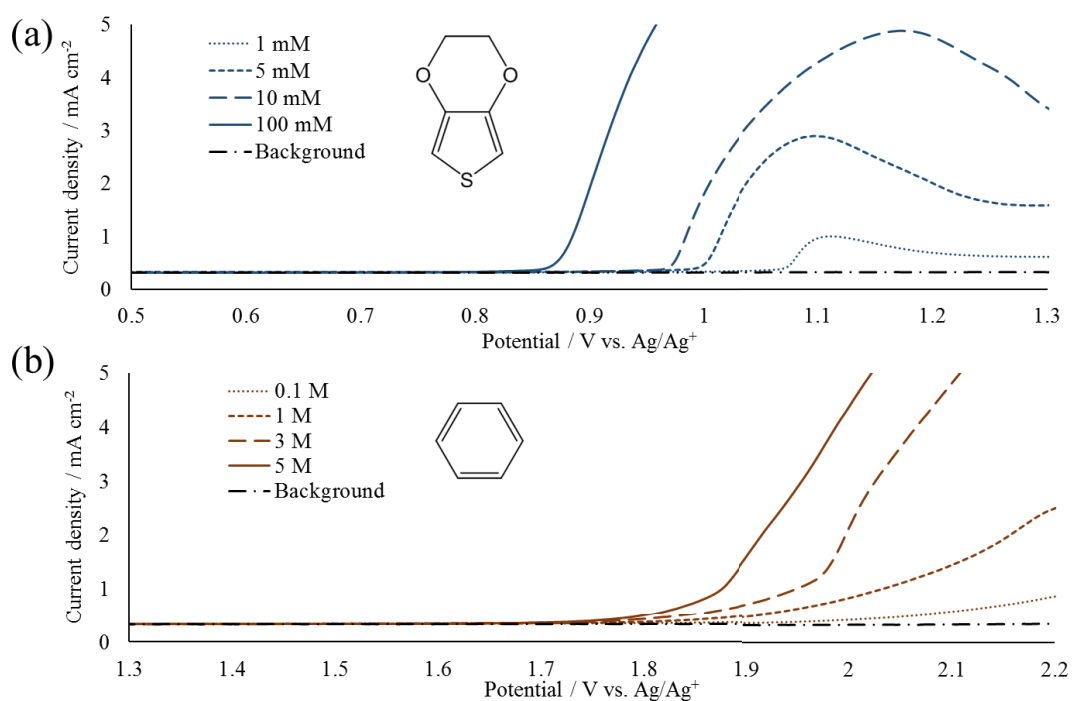


Figure 3-2 Linear sweep voltammograms recorded in (a) 1, 5, 10, 100 mM EDOT and (b) 0.1, 1, 3, 5 M benzene solutions. Experimental conditions: Working electrode, ITO; Counter electrode, Pt mesh; Reference electrode, Ag/Ag⁺; Solvent, Acetonitrile; Supporting electrolyte, 1.0 M Bu₄NBF₄; Temperature, 25°C; Scan rate, 0.05 V s⁻¹.

LSV の結果より、いずれの場合もモノマーの酸化に由来する電流値が得られた。また、EDOT、ベンゼンいずれの場合も濃度が高くなるにつれて電流値は大きくなった。常用される濃度域である 0.1 M では EDOT のオンセット電位が約 0.85 V vs. Ag/Ag⁺、ベンゼンのオンセット電位が約 2.1 V vs. Ag/Ag⁺となっており、1 V 以上も酸化電位が離れていることがわかる。故に、両者は本研究のモデルモノマーとして相応しいものと考えられる。ただし、1 mM EDOT 溶液を用いた場合には、電極上に EDOT 由来の poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) の析出を確認することができなかった。そのため、共重合体の作成においても EDOT 由来のユニットが含有されないことが懸念されたため、以降の実験では共重合体作成において 5 mM EDOT 及び 5 M ベンゼンを含む電解液とし、重合電位は 2.1 V vs. Ag/Ag⁺に設定して電解共重合を実施することにした。

3.3.2. FTIR による共重合体の構造に関する検討

続いて、5 mM EDOT 及び 5 M ベンゼンを含む電解液を用い、重合電位を 2.1 V vs. Ag/Ag⁺に設定して ITO 電極上に共重合体の形成を試みた。形成後の重合膜サンプルは KBr 錠剤法により FTIR 分析した。また、比較実験として 5 mM EDOT 溶液あるいは 5 M ベンゼン溶液を用い、対応するホモポリマーの PEDOT 及びポリフェニレン (PP) を定電位重合 (2.1 V vs. Ag/Ag⁺) により合成し、それぞれの FTIR スペクトルを測定した。さらに、ホモポリマーとして得られた PEDOT 及び PP を重量比 1:1 の割合で混合したものについても FTIR スペクトルを測定した (Figure 3-3)。

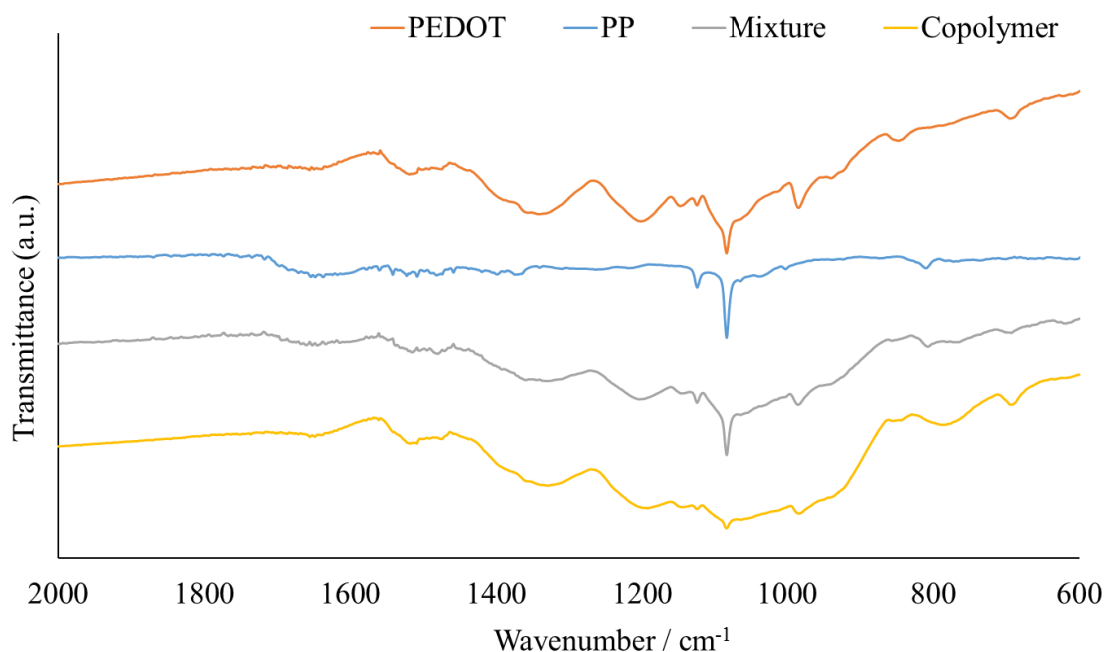


Figure 3-3 FT-IR spectra of PEDOT, PP, a mixture of PEDOT and PP (1:1 wt.%), and the copolymer.

Experimental conditions: Working electrode, ITO; Counter electrode, Pt mesh; Reference electrode, Ag/Ag⁺; Solvent, Acetonitrile; Supporting electrolyte, 1.0 M Bu₄NBF₄; Polymerization potential, 2.1 V; Charge passed, 1.0 C; Temperature, 25°C.

その結果、5 mM EDOT 溶液及び 5 M ベンゼン溶液を電解液として得られたそれぞれのホモポリマーの IR スペクトルはこれまでに報告されているような PEDOT 及び PP の FTIR スペクトルにほぼ一致していることが確認された。PEDOT のスペクトルにおいて、1513、1322、1195 cm^{-1} のピークはチオフェン環の C=C、C-C の伸縮振動に、1145、1085、980 cm^{-1} は EDOT 環の C-O-C 及び C-S-C の伸縮振動に由来する^{2,9}。PP のスペクトルにおいて 1480、1403 cm^{-1} のピークはベンゼン環の C-C の環伸縮振動に、1030 cm^{-1} のピークは C-H 面内変角振動に、800 cm^{-1} のピークは C-H 面外変角振動に由来する¹⁰。

PEDOT 及び PP のスペクトルと比較して、PEDOT と PP とを物理的に混合したサンプルのスペクトルは、PP と PEDOT のスペクトルを足し合わせたような測定結果が得られた。一方、共重合により得られた重合体のスペクトル結果から EDOT あるいはベンゼンのユニットを含むポリマー鎖が存在していることは確認されたが、PEDOT と PP との物理的混合体のスペクトルと比較して、共重合により得られた重合体のスペクトルは、ピークがブロードになっていることがわかった。これらブロードなピークは重合体鎖中に存在する EDOT とベンゼンとのユニット間の分子内相互作用に起因することが示唆される。すなわち、5 mM EDOT 及び 5 M ベンゼンを含む電解液を用いて得られた重合体は共重合体であるものと考えられる。

3.3.3. NMR による共重合体の構造に関する検討

5 mM EDOT 及び 5 M ベンゼンを含む溶液中で得られたポリマーが共重合体であるか否かをさらに検討するために、固体 ^{13}C NMR による測定を実施した (Figure 3-4)。

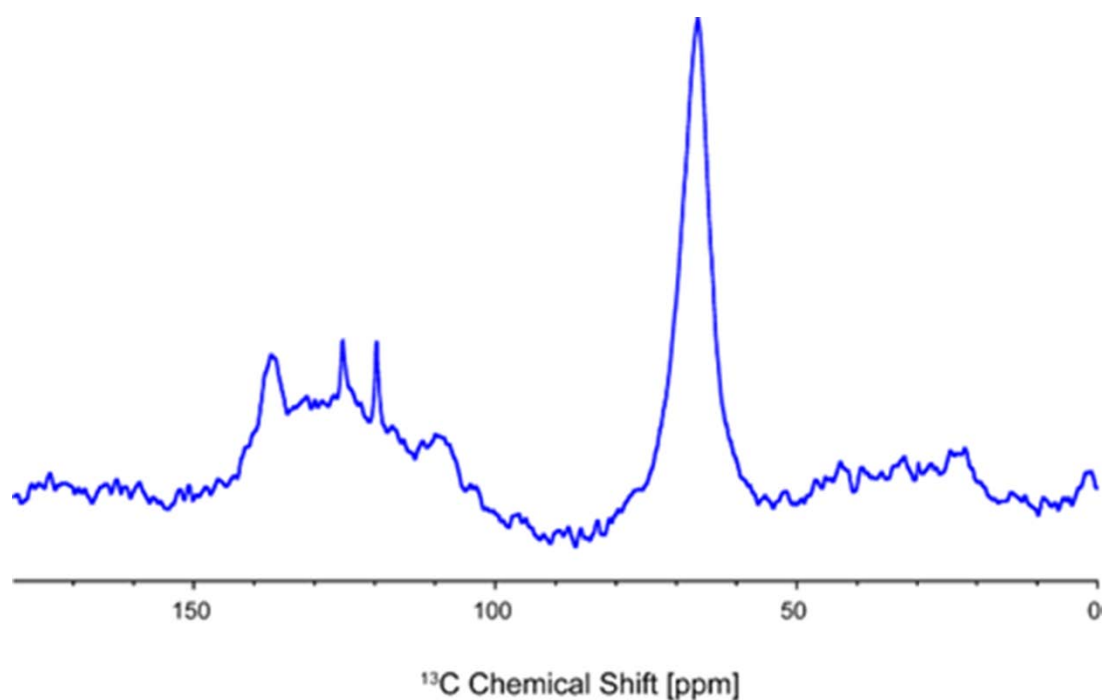


Figure 3-4 Solid state ^{13}C NMR spectrum of the copolymer between EDOT and benzene.

Experimental conditions: Working electrode, ITO; Counter electrode, Pt mesh; Reference electrode, Ag/Ag^+ ; Solvent, Acetonitrile; Supporting electrolyte, 1.0 M Bu_4NBF_4 ; Polymerization potential, 2.1 V; Charge passed, 1.0 C; Temperature, 25°C.

その結果、スペクトル中には主として 66、110、120、125、137 ppm の 5 つのピークが観測され、さらに 137 ppm のピークは 2 つのピークが重なっていた。66、110、137 ppm のピークは EDOT ユニットの由来するものであり、66 ppm は EDOT ユニットのエーテル炭素に、110、137 ppm は EDOT ユニットの芳香族炭素に帰属される。一方、125、137 ppm はベンゼンユニットの芳香族炭素に帰属される。これに対して、120 ppm のピークは EDOT ユニットとベンゼンユニットの間の結合を示すピークであると考えられる。ChemBioDraw Ultra 12.0 によれば、この 120 ppm のピークはベンゼン環に結合するチオフェン環の α 炭素に帰属されることから、5 mM EDOT 及び 5 M ベンゼンを含む電解液中で得られたポリマーには EDOT ユニット及びベンゼンユニットが存在し、さらにそれらのユニット間に結合が存在していることも明らかとなった。つまり、得られた重合体は EDOT とベンゼンから成る共重合体であることが明らかとなった。

3.3.4. 四端子法による物性調査

続いて、重合電位 2.1 V vs. Ag/Ag⁺において得られた PEDOT、PP ならびに共重合体のフリースタンド膜を四端子法により抵抗値を測定し、それぞれの膜厚に基づき電気伝導度を算出した (Table 3-1)。

その結果、共重合体の電気伝導度は PEDOT の電気伝導度よりも低く、PP の電気伝導度も大きい値を示した。つまり、共重合体の電気伝導度は PEDOT と PP の中間的な値を示すことが明らかとなった。また、共重合体の電気伝導度はより PEDOT の電気伝導度に近い値を示したことから、共重合体鎖中にはより多くの EDOT ユニットが含まれていること示唆された。

Table 3-1 Electrical conductivity of PEDOT, PP, and copolymer films

	Conductivity / S cm ⁻¹
PEDOT	46.9
PP	0.27
Copolymer	36.9

3.3.5. サイクリックボルタンメトリーによる電気化学的特性の評価

次に、重合電位 2.1 V vs. Ag/Ag⁺において ITO 電極上に得られた PEDOT、PP、共重合体、それぞれを作用電極とし、1.0 M Bu₄NBF₄を含むアセトニトリル溶液中でサイクリックボルタンメトリー測定を実施した (Figure 3-5)。

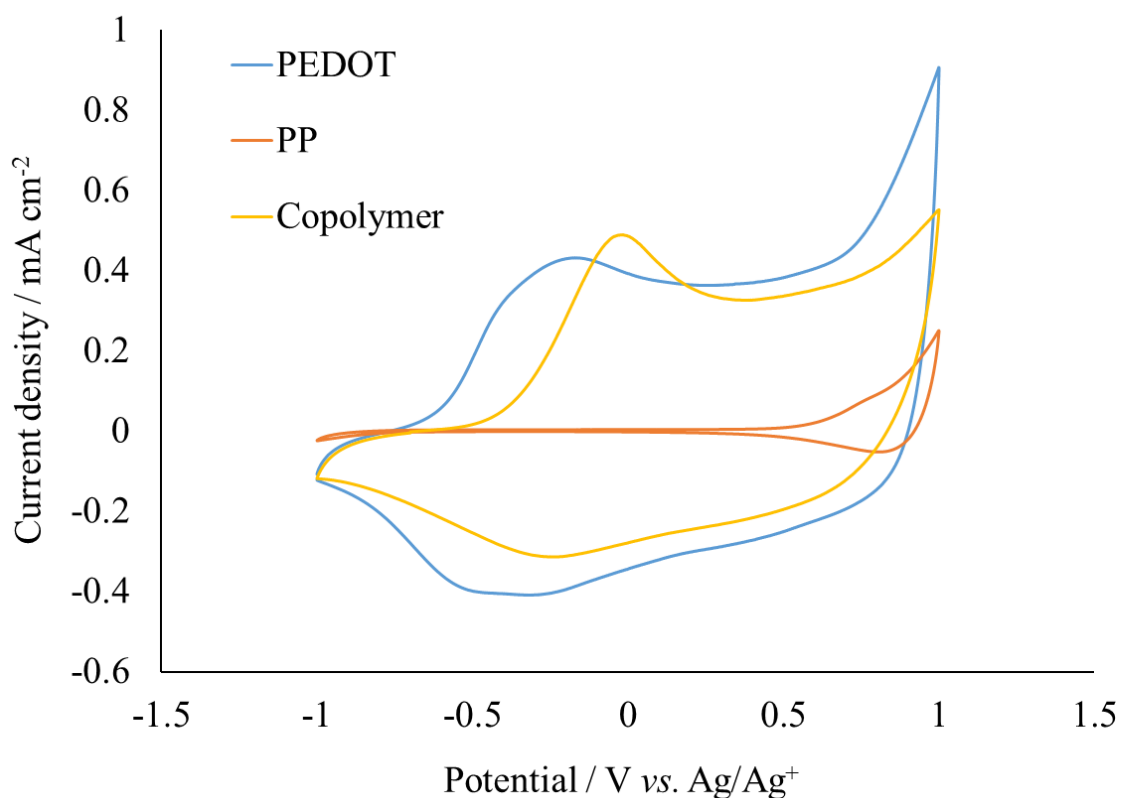


Figure 3-5 Cyclic voltammograms of PEDOT, PP, and the corresponding copolymer. Experimental conditions: Working electrode, ITO; Counter electrode, Pt mesh; Reference electrode, Ag/Ag⁺; Solvent, Acetonitrile; Supporting electrolyte, 1.0 M Bu₄NBF₄; Polymerization potential, 2.1 V; Charge passed, 0.3 C; Temperature, 25°C.

いずれのサンプルにおいてもレドックス応答に対応する電流応答が確認された。PEDOT のレドックス応答は-0.8 から 0.2 V の間に現れた。一方、PP の場合では、0.5 から 1.0 V の間に現れた。これに対して、共重合体のレドックス応答は PEDOT と PP の間に現れた。もし、本手法により得られた共重合体が PEDOT とベンゼンの混合体であるならば、PEDOT と PP に対応する 2 つのレドックス応答が現れるべきであるが、実際には一対のレドックス応答が得られたことから、本手法により得られた共重合体は PEDOT と PP の混合体ではなく、EDOT とベンゼンから成る共重合体であることがサイクリックボルタンメトリー測定からも実証された。

3.3.6. レドックス応答に及ぼす重合電位の影響

5 mM EDOT 及び 5 M ベンゼンを含む溶液中で重合電位を 1.9、2.1、2.3 V vs. Ag/Ag⁺と変化させて ITO 電極上に共重合体膜を作製した。引き続き、これら共重合体膜被覆電極を作用電極とし、1.0 M Bu₄NBF₄を含むアセトニトリル溶液中でサイクリックボルタンメトリー測定を実施した (Figure 3-6)。

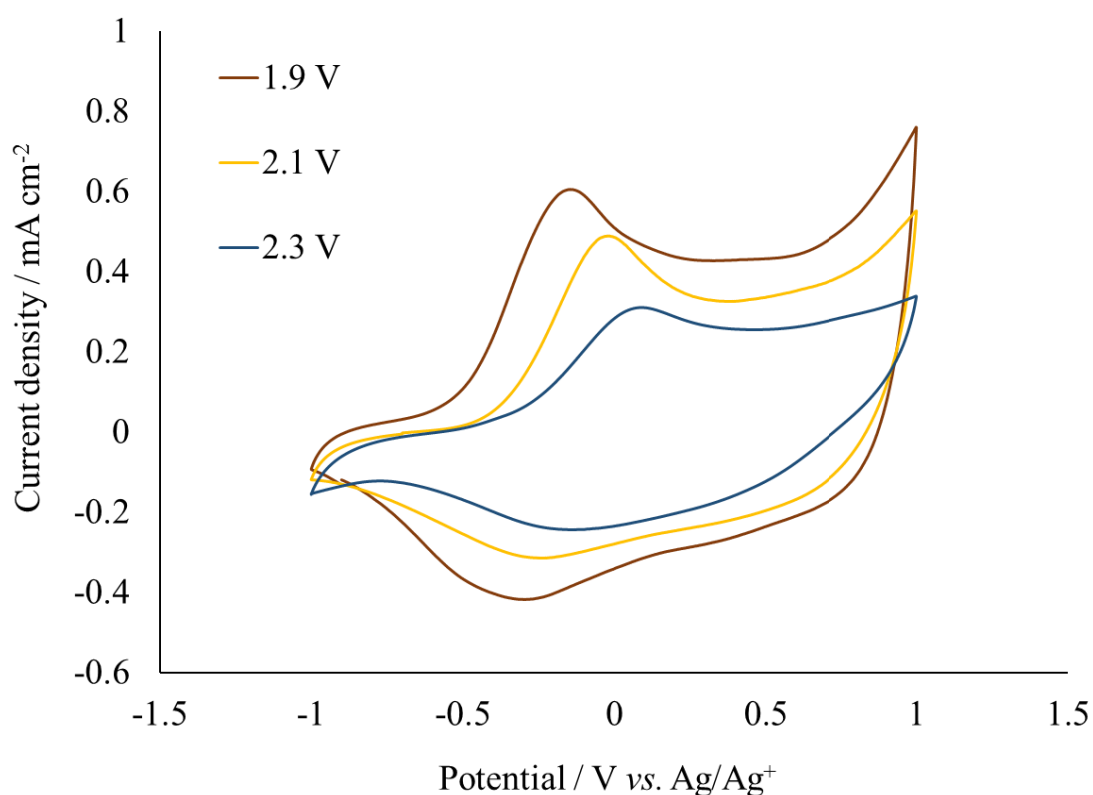


Figure 3-6 Cyclic voltammograms of copolymers prepared in 5 mM EDOT and 5 M benzene solution at 1.9, 2.1, 2.3 V vs. Ag/Ag⁺. Experimental conditions: Working electrode, ITO; Counter electrode, Pt mesh; Reference electrode, Ag/Ag⁺; Solvent, Acetonitrile; Supporting electrolyte, 1.0 M Bu₄NBF₄; Charge passed, 0.3 C; Temperature, 25°C.

その結果、いずれの共重合体サンプルにおいてもそれらのレドックス応答は PEDOT と PP のレドックス応答の間に確認された。また、重合電位を高くするにつれて共重合体のレドックス応答が貴側にシフトすることも確認された。これはより貴な重合電位で得られた共重合体鎖中には相対的に多くのベンゼンユニットが導入されたことに起因するものと考えられる。

3.3.7. EDX による共重合体の元素分析

前述したように、より高い重合電位を印加して得られた共重合体は相対的に多くのベンゼンユニットが導入されていることが示唆された。そこで、重合電位 1.9、2.1、2.3 V vs. Ag/Ag⁺において得られた共重合体に対して EDX による元素分析を実施し、EDOT とベンゼンの構成比を実測した (Table 3-2)。検出元素は炭素 (C)、酸素 (O)、硫黄 (S) とし、得られた分析結果からベンゼンユニットあたりの EDOT ユニット数を算出した。

その結果、重合電位が大きくなるにつれて炭素のシグナルが大きくなり硫黄及び酸素のシグナルが小さくなった。また、算出した値から重合電位が大きくなるにつれてベンゼンの構成比が大きくなることが明らかにされた。

従って、印加させる電位を変えることによって共重合体鎖中の EDOT ユニット及びベンゼンユニットの構成比を制御出来ることが示された。

Table 3-2 EDX spectroscopy results for the copolymer samples

	C (%)	O (%)	S (%)	EDOT/benzene ratio in polymer
1.9 V	71.1	19.2	9.7	4.51
2.1 V	74.0	17.4	8.6	2.30
2.3 V	79.0	13.1	7.9	1.50

3.3.8. 光学的特性の評価

最後に、重合電位 2.1 V vs. Ag/Ag⁺において得られた PEDOT、PP、共重合体それぞれの UV-vis スペクトル測定を実施し、得られたスペクトルにおける π - π^* 遷移に由来する最大吸収波長 (λ_{\max})、吸収端 (λ_{onset}) ならびにそれらの値から算出されるバンドギャップ (BG)、HOMO、LUMO の値を示す (Table 3-3)。

その結果、PEDOT のものと比較して、共重合体の λ_{\max} 及び λ_{onset} はブルーシフトしており、一方、PP のものと比較するとレッドシフトしていることが認められた。即ち、共重合体の λ_{\max} 及び λ_{onset} は PEDOT と PP の中間に位置することが確認された。

これらサンプルの BG は下記の (2) 式により前述した λ_{onset} から算出した¹¹。

$$\text{BG} = \frac{1238.9}{\lambda_{\text{onset}}} \quad (2)$$

加えて、HOMO 準位は下記の (3) 式により Figure 3-5 に示すオンセット電位 ($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$) から算出した¹¹。

$$\text{HOMO} = -(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 4.96) \quad (3)$$

また、LUMO 準位は下記の (4) 式により算出した¹¹。

$$\text{LUMO} = \text{HOMO} + \text{BG} \quad (4)$$

各ポリマーの BG は PEDOT < 共重合体 < PP の順に大きくなり、共重合体の BG は PEDOT 及び PP の BG の中間の値を示した。一般的に BG の値が大き

いほど電気伝導度は低く、BG の値が小さいほど電気伝導度は高くなる。即ち、これら BG の結果は Table 3-1 に示す電気伝導度の値を反映するものとなった。更に、共重合体の HOMO、LUMO の準位は PEDOT と PP のものとの間に位置することも明らかとなった。

このように、本手法により得られた共重合体の各種物性はそれぞれのホモポリマーの中間的性質を示し、共重合体の合成により各種物性が容易にチューニング可能であることが示された。

Table 3-3 Absorption maximum (λ_{\max}) and onset (λ_{onset}), band gap (B.G.), HOMO and LUMO levels of PEDOT, the copolymer, and PP

	λ_{\max} / nm	λ_{onset} / nm	B.G. / eV ^a	HOMO / eV ^b	LUMO / eV ^c
PEDOT	507	677	1.83	-4.36	-2.55
Copolymer	467	636	1.95	-4.54	-2.61
PP	436 ^d	480 ^d	2.58	-5.56	-2.98

^a $E_{\text{g}}^{\text{el}} = 1238.9 / \lambda_{\text{onset}}$

^b $\text{HOMO} = -(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 4.96)$

^c $\text{LUMO} = \text{HOMO} + E_{\text{g}}^{\text{el}}$

^d Reported in *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 809 (2000)

3.4. 結言

本章では、高濃度ベンゼン溶液を用い、電解共重合法による EDOT とベンゼンの共重合体の作成を試みた。

電解共重合の際に使用する電解液として酸化電位の低い EDOT を低濃度に、酸化電位の高いベンゼンを高濃度にし、モノマー間の濃度差を大きくすることによって酸化電位が大きく異なる EDOT 及びベンゼン間の共重合体が見出された。また、共重合体の構成は EDOT ユニットが主たる成分となっていることが明らかとなった。さらに重合電位を変更することによって各ユニットの構成比を制御することにも成功した。更に、得られた EDOT とベンゼンから成る共重合体は PEDOT と PP の中間的な光学的物性、電気伝導度、HOMO/LUMO 値を示すことが明らかとなった。

3.5. 参考文献

1. J. Xu, G. Nie, S. Zhang, X. Han, S. Pu, *J. Mater. Sci.*, **40**, 2867 (2005).
2. C. Zhang, Y. Xu, N. Wang, Y. Xu, W. Xiang, M. Ouyang, C. Ma, *Electrochem. Acta*, **55**, 13 (2009).
3. W. Chen, G. Xue, *Prog. Polym. Sci.* **30**, 783 (2005).
4. C. Li, G. Shi, Y. Liang, *Electroanal. Chem.*, **1**, 455 (1998).
5. T. Yijie, C. Haifeng, Z. Zhaoyang, X. Xiaoqian, Z. Yongjiang, *J. Electroanal. Chem.*, **689**, 142 (2013).
6. M. Mua-Ming, Z. Hong-Lin, X. U. Jing-Kun, F. Chang-Li, D. Bin, Z. Li-Qiang, Z. Feng, *Chin. J. Chem.*, **26**, 1922 (2008).
7. S. Kuwabata, S. Ito, H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1691 (1988).
8. S. A. Amautov, V. M. Kobryanskii, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 809 (2000).
9. H. J. Shin, S. S. Jeon, S. S. Im, *Synth. Met.* **161**, 1284 (2001).
10. I. S. Sim, J. W. Kim, H. J. Choi, C. A. Kim, M. S. Jhon, *Chem. Mater.*, **13**, 1243 (2001).
11. K. Furuta, H. Koyama, S. Honma, K. Nakabayashi, M. Atobe, *Electrochemistry*, **81**, 334 (2013).

第四章

総括

従来、高分子は電気を流さない物質として認知されていたが、導電性高分子が発見されてからはこの材料の研究開発が精力的に行われてきた。その結果、導電性高分子は身近に存在するデバイスを構築する材料の一つとなっており、今や我々の生活には欠かせない材料となっている。しかしながら、導電性高分子を合成する際により効率的で環境適応性に優れた反応プロセスが求められている。

導電性高分子を形成させる方法として電気化学的に合成を行う電解重合法が広く知られている。電解重合法は電極とモノマー間の直接的な電子の授受に基づくことから重金属を含む酸化剤や還元剤を必要としない。それ故、従来の化学的な合成方法と比較して環境適応性に優れた反応プロセスといえる。しかしながら、電解重合法には環境適応性に優れた合成手法であるものの、いくつかの課題が残されている。

第一に電解重合法により導電性高分子を形成させる場合、導電性高分子は電極上に膜状で得られることから、導電性高分子を形成させた電極そのものをデバイスに応用することが多い。このとき、多くの電子デバイスはその性能向上を目的として高い表面積を有する多孔質基体を電極としている。しかしながら、電解重合法により多孔質基体上に導電性高分子を形成させる場合、多孔質基体細孔内部に隙間なく付き回りの良い導電性高分子膜を得ることは困難を極め、デバイスの性能向上を妨げる。

第二に電解共重合法の適応範囲が狭いことである。導電性高分子の物性はモノマーの種類によって一義的に決定される。そのため、デバイスに応用する場合、所望の物性の導電性高分子がない場合、電解共重合法により所望の物性にチューニングされた導電性高分子が作成される。しかしながら、電解共重合法を利用するためには組み合わせるモノマーの重合電位が大きく異なっている場合、一方のモノマーが優先して重合し、ホモポリマーが得られてしまうことから、その

適応範囲に制限が生じる。

本論文では、多孔質基体への電解重合及び電解共重合に対して、“ニートモノマー溶液及び高濃度モノマー溶液”といった電解液を利用することで従来法の抱えていた問題を克服するための電解重合プロセスの開発を行った。本研究で得られた知見について以下に要約する。

第二章「ニート及び高濃度モノマー溶液を用いた多孔質基体への電解重合」では、ニート及び高濃度ピロール溶液中において多孔質基体電極であるカーボンフェルト及びカーボン多孔体上へのピロールの電解重合を実施し、得られるポリピロール膜の付き回り性について検討を行った。ニートピロール溶液を電解液として利用することによってカーボンフェルトの中心部分にまでポリピロール膜が形成されることを見出した。また、昇温条件を適用することによってカーボンフェルト中心部にまで付き回り良くポリピロール膜を形成することができた。更に、極性溶媒を添加した 30 vol.% 以上の高濃度ピロール溶液を用いることによって室温条件下でもカーボンフェルト中心部にまで付き回り良くポリピロール膜が形成された。続いて、1 及び 10 μm の細孔径を有するカーボン多孔体を用いて検討を行った場合には、30 vol.% ピロール溶液を用いることで付き回り良く、カーボン多孔体内部に至るまで均一にポリピロール膜が得られることが示された。

第三章「高濃度モノマー溶液を電解液とする電解共重合プロセスの開発」では、高濃度ベンゼン溶液を用い、電解共重合法による EDOT とベンゼンの共重合体の作成を試みた。電解共重合の際に使用する電解液として酸化電位の低い EDOT を低濃度に、酸化電位の高いベンゼンを高濃度にし、モノマー間の濃度差を大きくすることによって酸化電位が大きく異なる EDOT 及びベンゼンにおいても共重合体が得られることを見出した。また、共重合体の構成は EDOT ユニットが

主たる成分となっていることが明らかとなった。さらに重合電位を変更することによって各ユニットの構成比を制御することにも成功した。更に、得られた EDOT とベンゼンから成る共重合体は PEDOT と PP の中間的な光学的物性、電気伝導度、HOMO/LUMO 値を示すことが明らかとなった。

以上、本研究では高濃度モノマー溶液を電解液とする電解重合法より、従来の電解液では困難であった電解重合法が抱える課題の解決に成功した。

しかしながら、これらの課題は共に重要な課題であるが故、その問題の解決が同時に求められることも想定される。即ち、多孔質基体細孔内部にまで重合電位がかけ離れた共重合体の作成が要求されることも高性能なデバイス作製において新たな課題となるかもしれない。この場合、共重合体を得るべく重合電位が低いモノマーを低濃度にする必要があり、多孔質基体細孔内部にまで十分な物質輸送が困難になることが考えられる。故に、これらの課題を同時に解決するためには、反応性の低い、すなわち重合電位の高いモノマーの濃度は高濃度のままとし、一方、反応性の低いモノマー濃度を任意に調整することで多孔質基体細孔内部への拡散をコントロールすれば所望の目的が達せられると考えられる。

高濃度モノマー溶液を利用した電解重合法は従来の電解プロセスを変えることなく、電解液を置き換えるだけで簡単に実施できる電解プロセスとなる。加えて電解重合法は電極とモノマーとの直接的な電子移動に基づく手法であるため、環境負荷が低い。即ち、高濃度モノマー溶液を利用した電解重合法は既存の電解プロセスを変更することなく利用でき、環境適応型の合成手法であるといえ、今後の導電性高分子形成方法の一つとして他の導電性高分子や多孔質基体、共重合体の作成にも展開できるものと期待される。

報文

【原著論文】

- [1] **Eisaku Tanaka**, Hiroyuki Tateno, Yoshimasa Matsumura, Koji Nakabayashi, Mahito Atobe, Electrochemical Polymerization on Porous Electrodes in Neat and Highly Concentrated Monomer Solutions, *Chem. Lett.*, **45**, 1271 (2016).
- [2] **Eisaku Tanaka**, Hiroyuki Tateno, Yoshimasa Matsumura, Koji Nakabayashi, Izuru Kawamura, Mahito Atobe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 141 (2018).

学会発表

【国内発表】

- [1] 田中栄作、中林康治、跡部真人、ニートモノマー溶液からの電解重合の開発と特性評価、電気化学会第 81 回大会、関西大学千里山キャンパス、2014 年 3 月 30 日.

- [2] 田中栄作、中林康治、跡部真人、ニートモノマー溶液からの電解重合法の開発と特性評価、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム、東京国際フォーラム、2014 年 5 月 23 日.

- [3] 田中栄作、中林康治、跡部真人、ニートモノマー溶液中での電解重合法の開発及び特性評価、第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、タワーホール船堀、2014 年 10 月 14 日.

- [4] 田中栄作、中林康治、跡部真人、ニートモノマー溶液からの電解重合法の開発及び固体型色素増感太陽電池への応用、日本化学会第 95 春季年会、日本大学、2015 年 3 月 27 日.

- [5] 田中栄作、中林康治、跡部真人、ニートモノマー溶液を利用する電解重合法の開発及び固体型色素増感太陽電池への応用、第 39 回有機電子移動化学討論会、長崎大学、2015 年 6 月 25 日.

- [6] 田中栄作、中林康治、跡部真人、ニートモノマー溶液を利用する電解重合法の開発及び物性評価、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、タワーホール船堀、

2015 年 10 月 13 日.

- [7] 田中栄作、松村吉将、中林康治、跡部真人、ニート及び高濃度モノマー溶液を利用する電解重合法に関する研究、電気化学会第 83 回大会、大阪大学 吹田キャンパス、2016 年 3 月 29 日.
- [8] 田中栄作、舘野拓之、松村吉将、中林康治、跡部真人、高濃度ピロール溶液を利用する多孔質基体への電解重合に関する研究、第 40 回有機電子移動化学討論会、新潟大学中央図書館ライブラリーホール、2016 年 6 月 23 日.
- [9] 田中栄作、舘野拓之、松村吉将、中林康治、跡部真人、ニート及び高濃度モノマー溶液を電解液とする多孔質電極への電解重合、第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、タワーホール船堀、2016 年 11 月 14 日.
- [10] 田中栄作、舘野拓之、松村吉将、中林康治、跡部真人、高濃度モノマー溶液を電解液とする電解共重合法の開発、第 41 回有機電子移動化学討論会、北海道大学フロンティア応用科学研究棟、2017 年 6 月 22 日.
- [11] 田中栄作、舘野拓之、松村吉将、中林康治、跡部真人、高濃度モノマー溶液を利用する電解重合法の開発、2017 年電気化学会秋季大会、長崎大学文教地区キャンパス、2017 年 9 月 10 日.
- [12] 田中栄作、舘野拓之、松村吉将、中林康治、跡部真人、高濃度モノマー溶液中での電解共重合法の開発、第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017、タワーホール

船堀、2017 年 10 月 19 日.

【国際発表】

- [1] **Eisaku Tanaka**, Koji Nakabayashi, Mahito Atobe, Development of a novel electropolymerization method using neat monomer solution and evaluation of deposited conducting polymer, 4th JACI/GSC Symposium – 7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry, Tokyo, Japan, July 7th (2015).

- [2] **Eisaku Tanaka**, Koji Nakabayashi, Mahito Atobe, Development of a novel electropolymerization method using neat pyrrole solution, 11th Annual International Electromaterials Science Symposium, Deakin University, Burwood Campus, Melbourne, Australia, Feb. 10th (2016).

- [3] **Eisaku Tanaka**, Hiroyuki Tateno, Yoshimasa Matsumura, Koji Nakabayashi, Mahito Atobe, ELECTROPOLYMERIZATION ON POROUS ELECTRODES IN NEAT AND HIGHLY CONCENTRATED MONOMER SOLUTIONS, 6th Asia-Oceania Conference on Sustainable and Green Chemistry, City University of Hong Kong, Hong Kong, China, Nov. 28th (2016).

謝辞

本研究を進めるにあたり終始御助言、御指導賜りました跡部真人教授に心より御礼申し上げます。大変お忙しいにも関わらず、博士課程前期・後期の5年間、常に研究に対する助言や本論文の指導など多岐にわたり熱心な指導を頂いたことは感謝に堪えません。普段の研究は元より、学会発表や国際会議を通して外部の方々への交流や世界で行われている最先端の研究に触れることができる大変貴重な機会を多く与えて頂きました。それだけでは無く、私生活にわたるまで多くのアドバイスや教養を身につけることができたのは跡部先生の御指導の賜物です。

学部生時代に研究活動に関して御指導御鞭撻頂いた神奈川工科大学の佐藤生男教授に深く感謝の意を表します。懇切丁寧に御指導いただいた研究者としての基礎的な心構えはこれからの研究者人生の中でも欠かせないものとなると思います。

本研究を進めるにあたって暖かく御指導頂いた中林康治助教授、松村吉将助教授、舘野拓之様に深く感謝申し上げます。これまでの知見や実験方法、実験に対する考え方について終始有益な議論、助言を賜りました。研究室の雰囲気作りに関しても大きな助力となっており、いつもその背中から学ばせて頂いておりました。

修士課程、博士課程での生活は先輩、後輩、学内外の友人の支え無しには成し得ないものでした。特に、同期の荒井俊博様と曲陽様には大学生活や研究の相談に乗って下さいました。心より感謝申し上げます。

本論文第三章の実験に協力して頂きました川村出准教授に深く感謝申し上げます。ご協力頂いた実験により論文の採択に繋がり、本博士論文の執筆に至るこ

とができました。

最後に、学業に専念できるよう尽力していただいた両親に深い感謝の意を示し締めくくりとさせていただきます。

2018 年 1 月 10 日 田中栄作