

導電性高分子ポリアニリンの基礎と応用

倉本 憲幸*

1. はじめに

高分子材料は従来電気を通さない絶縁性材料として評価されて用いられてきた。これに対してベンゼン環の π 電子のように原子間に局在化することなく自由に動き回る電子を有する高分子は、電流をはこぶ担い手が存在することになって導電性を示すことになる。このような導電性を示す高分子についてはポリアセチレンを初めとして、さまざまな導電性高分子が研究されてきた。これら導電性高分子は、電気を導くという固有の性質の他にも種々の有用な性質を有しており、電気・電子・機械の分野において多岐にわたる応用が考えられており、実用との関連から種々の検討がなされている。

ポリアニリンはアニリンを酸化することで得られるが、アニリンの酸化生成物はアニリンブラックが古くから知られており、ポリアニリンは古くから研究されていた材料といえる。最近において導電性を評価されて導電性高分子の一つとして見直された材料

である。したがってポリアニリンの構造においては、アニリンブラックの黒色顔料の研究の蓄積があり、構造についてもアニリンブラックの構造から提案されていて、4モノマー単位を繰り返し単位として表現されている(図-1)。ポリアニリンについては酸化、還元、プロトン化、脱プロトン化の4種の構造を取るとされており、酸化重合と同時に生成する構造がハーフ酸化状態であるエメラルジン塩(ES)で文字どおり、エメラルド色の緑色をしていて唯一の導電状態である。このエメラルジン塩をアンモニアなどの塩基で処理すると、青色のエメラルジン塩基(EB)となり、これは絶縁性である。このエメラルジン塩とエメラルジン塩基とは互いに酸と塩基の処理で行き来できる特徴があり、導電性と色変化が可逆的に起きる。ついでエメラルジン塩をさらに酸化することで、完全酸化状態であるペルニグラニンとなりアニリンブラック同様に黒色となる。逆にエメラルジン塩を還元すると、無色還元型のロイコエメラルジンとなるが、電気的にはこれも絶縁状態である。これら4種の状態をお互に行き来できるという

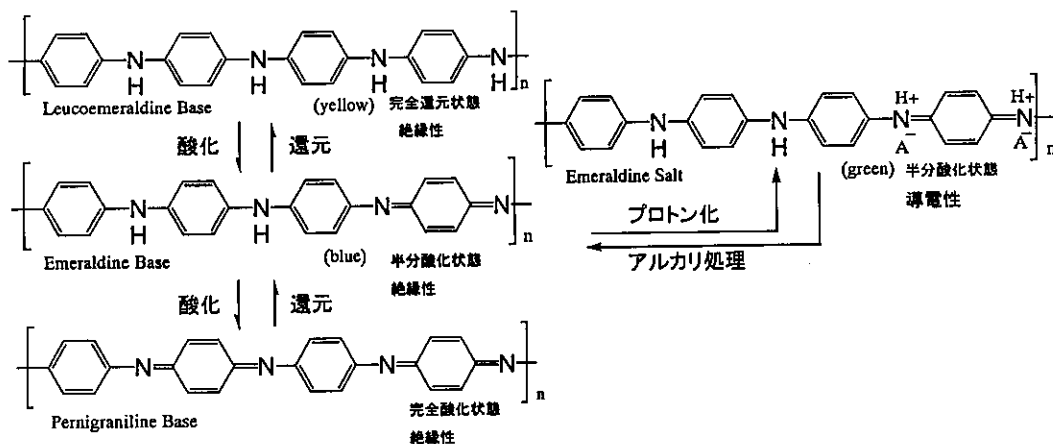


図-1 導電性高分子ポリアニリンの4種の構造



〔氏名〕 くらもと のりゆき
 〔現職〕 山形大学・大学院教授
 〔趣味〕 音楽鑑賞、読書
 〔経歴〕 1977年名古屋工業大学工学部卒業。1982年東京工業大学大学院博士課程修了(工学博士)。1982年山形大学工学部助手。1988年山形大学工学部助教授。1988年スイス連邦工科大学客員研究員。1994年グルノーブル原子核研究センター客員研究員。1999年山形大学大学院教授。IEEEアメリカ電気電子学会論文賞、繊維学会賞、FCFP学会賞。

平成 15.6.4 受理
 Fundamentals and Application of Conducting Polymer Polyaniline
 Noriyuki KURAMOTO

* 山形大学大学院理工学研究科
 山形県米沢市城南 4-3-16 (〒992-8510)

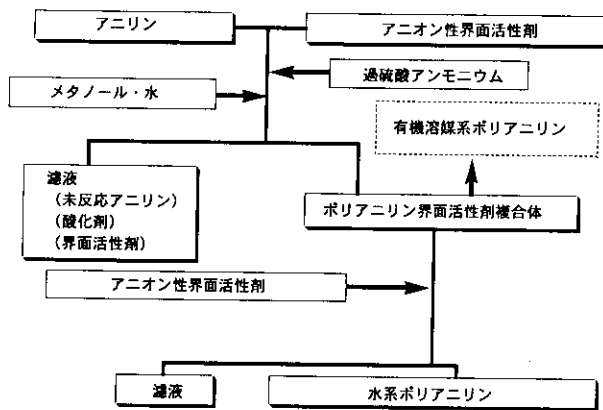


図-2 ポリアニリンとアニオン性界面活性剤複合体の合成

のが、ポリアニリンのほかの導電性高分子にない特徴である。

2. 加工性に優れたポリアニリンの合成

筆者はスイス連邦工科大学のGrätzel教授の研究室においてポリアニリンの基礎研究を開始して、アニオン性界面活性剤存在下で電解重合が加速されてまた表面形態が変化する事を見出した¹⁾。その後グルノーブル原子核研究センターにおいて、ポリアニリン研究に業績のあるGenies教授と共同でアニリンの界面活性剤存在下におけるミセル化学酸化重合の研究を行って、有機溶媒系と水溶媒系の両系で分散性の良好なポリアニリンの合成方法を見出した²⁾。導電性高分子の欠点は剛直であるため不溶不融で加工性に欠けている点であり、ポリアニリンについても応用面が限られてきた。

われわれの研究室では図-2に示すようにアニオン性界面活性剤を加えて重合を行うことで、加工性と導電性に優れたポリアニリンの合成および応用を検討してきた³⁻¹¹⁾。アニオン性界面活性剤を取り込んだポリアニリンは、有機溶媒系で各種汎用高分子と、また水系で各種水溶性高分子と複合可能で相溶性に優れており、含有量が少量でも高い導電性を示す材料となる。

アニオン性界面活性剤存在下で行う酸化重合によって合成したポリアニリンは、精製後 m-クレゾールに良好に分散してコロイド状となり、均一透明な溶液状態となる。有機溶媒中において各種高分子と良好な相溶性を示して、低いポリアニリン量においても連続相を形成して導電性を示す。

とくにアクリル樹脂の一つであるポリメタクリル酸メチルとの複合化においては、m-クレゾール溶液と混合することで均一で透明かつ強靱な複合膜を形成できて、ポリアニリンの割合が1%以下でも 10^{-3} から 10^{-5} S/cmの導電率で帯電防止性能の高い膜を形成する。また一方水系でも複合化が可能であり、ポリアニリンの水分散液と水溶性高分子のポリエチレングリコールとの複合膜はポリアニリンの割合が10%以下において 10^{-2} から 10^{-3} S/cmを示す導電膜となり、同じくポリビニルアルコールとの複合膜は同程度の導電性を示す透明で強靱な膜となる。

このように有機溶媒系および水系においてポリアニリンの重量分率において1%混合割合で、 $10\sim 20\mu\text{m}$ の薄膜が形成され、 $10^{-3}\sim 10^{-5}$ S/cmの導電率を有し、 $10^5\sim 10^7\Omega/\square$ の表面抵抗率を有する膜が得られる。この導電率と表面抵抗率は帯電防止効果に必要

とされる $10^{12}\Omega/\square$ よりも低い抵抗値であり、帯電防止剤として用いる場合に十分な性能を有している。また10%-30%混合することで数ジーメンズの導電率を示す膜となる。

この重合系の特徴として

- 1) 1段階の重合で簡単に合成できること。
- 2) 水系における水溶性高分子との複合化も可能であること。
- 3) 10%-30%混合することで数ジーメンズの導電率を示す。
- 4) 1%以下の混合比率において数マイクロメートルの薄膜で、帯電防止機能に必要な表面抵抗率をみ出す、ことがあげられる。

このアニオン性界面活性剤でドーブされたポリアニリンと他の高分子との複合化により、低いポリアニリン含有量においても導電性を示す材料となることを示している。

このポリアニリンは導電性インクとしてポリエチレンテレフタレート表面にコートされて、電子部品の帯電防止包装材料として山梨にある(株)マルアイより商品化されている。われわれの合成方法を用いて合成したアニオン性界面活性剤をドーパントとして含むポリアニリンは、塗料用溶媒に良好に分散し、バインダーと混合されてPET表面にコートされ、半導体における静電気障害を防止するための帯電防止材料としてSCS(スーパークリーンシート)-NEOとして市場に出されている。

3. ラセン構造光学活性ポリアニリン誘導体の合成と性質

ラセン構造を取る導電性高分子については、ポリアセチレンで報告¹²⁾があるが、ポリアニリンにおいてもラセン構造を取り光学活性な規則構造が形成されることで、ポリアニリンの導電性の向上が期待される。いままでに光学活性でラセン構造とされるポリアニリンの報告¹³⁾がなされており、ポリアニリンを塩基で処理して脱ドーブ状態にしてエメラルジン塩基とし、塩基状態のポリアニリンに光学異性なドーパントを加えてドーブ状態にすることで、光学活性なポリアニリンが得られることが報告されている。ポリアニリンの場合は光学異性なドーパントとして(+)もしくは(-)カンファースルホン酸(CSA)が用いられており、ポリアニリンの導電率としてはかなり高く、数百ジーメンズの導電率を示すことが報告されている。

CaoとHeegerは最初にCSAを用いて有機溶媒に可溶で導電性の良好なポリアニリンが得られることを報告している¹⁴⁾。その後、光学異性体のうち(+または-)どちらかのCSAを用いることで光学活性なポリアニリンが得られることが見出された。ポリアニリンをアルカリ処理することで脱ドーブ状態にしたEBに(+または-)CSAを加えて再びドーブ状態にすることにより、CSAがポリアニリンに取り込まれて光学活性を示すことになる。このポリアニリンの光学異性についてはCD(円偏光二色性)測定により(+)-CSAと(-)-CSAにより互いに異なる構造を取ることが明らかにされている。しかしながら、通常ポリアニリンの合成時にCSAを共存させておけば、重合と同時に取り込まれてポリアニリンが生成すると同時に光学活性なポリアニリンとなることが期待される。しかしながら、CSAの水への溶解性が劣るため、アニリンの重合と同時に取り込んだ例はない。アニリンの重合は通常酸存在下で水系で行われており、典型的な重合の系は塩酸や硫酸中において、強力な酸化剤である過硫酸アンモニ

ウムを用いて行われてきた。この過硫酸アンモニウムは水系でしか用いることができない。これまでに水系ではなく有機溶媒中でのアニリンの酸化重合についてはほとんど報告例がない。

われわれは CSA の存在下で強力な電子受容性物質 DDQ (ジクロロジシアノキノン) を用いて有機溶媒中で酸化重合を行うと、光学活性なポリアニリンが生成することを見出した¹⁵⁻¹⁸⁾。DDQ は THF などの一部の有機溶媒にしか溶解しないため、THF とクロロホルムの混合溶媒で反応を行った。アニリンと DDQ の反応については、電荷移動錯体をへて付加体が生成することが知られているが、今回行った有機溶媒中で有機酸存在下では電子移動を引き起こしてポリアニリンが生成することを見出した (図-3)。図-4 には反応の時間変化の様子を吸収スペクトルによって示したものである。反応前の DDQ には 388 nm に吸収ピークが見られるが、アニリンを導入すると 388 nm の吸収ピーク

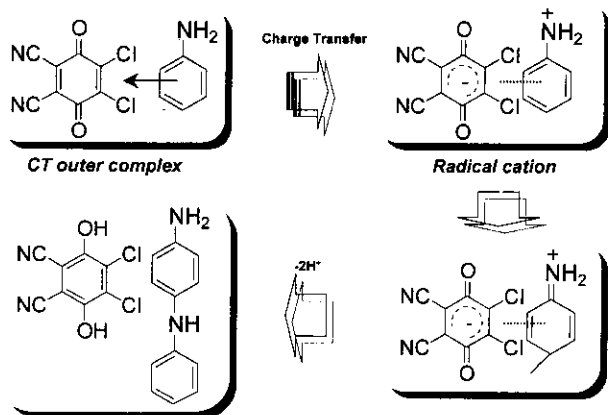


図-3 有機溶媒中での電子受容性物質 (DDQ) によるポリアニリンの合成スキーム

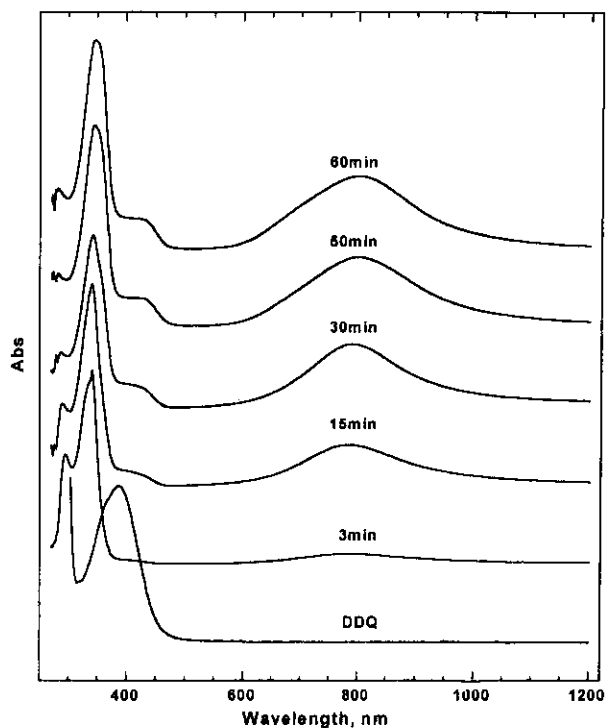


図-4 CSA 存在下でクロロホルムに溶解したジクロロジシアノキノン (DDQ) とトルイジンの反応物の吸収スペクトルの時間変化

はすぐに消失し、DDQ の還元体のもとと見られる 345 nm の吸収ピークが現われており、アニリンから電子を引き抜いて自らが還元されている様子を示している。その後においてアニリンから生成したポリアニリン特有のポーラロンピークが 847 nm に現われてくる。これは DDQ とアニリンとで外部錯体が形成されると同時に電子移動を引き起こして、アニリンのラジカルカチオンの生成をもたらすことを示しており、さらにはアニリンのラジカルカチオン同士によるカップリングをへてポリアニリンが形成された事を示している。このようにして DDQ を用いることで無水系の有機溶媒中でポリアニリンの合成を行った。

また種々のアニリン誘導体を用いて有機溶媒中で合成が可能であることを見出した。生成する光学活性ポリアニリン誘導体は各種有機溶媒中で溶媒との相互作用と置換基の立体効果により、異なるコンホメーションを示すことを円偏光二色性の測定実験から見出した。表-1 には DDQ を用いた各種アニリン誘導体を用いた光学活性ポリアニリン誘導体の合成条件を示した。ここで (-) -CSA を用いて行った合成結果を示したが、(+) -CSA を用いた場合でも同様な結果が得られている。導電性はポリアニリン (PANI) で 33 S/cm であり、ポリトルイジン (PMA) では 10^{-1} S/cm、ポリアニシジン (PMOA) で 10^{-4} S/cm 程度の導電性を示す。またポリエチルアニリン (PEA)、ポリフェネチジン (PEOA) は導電性が低く、 10^{-7} S/cm 以下の導電率となった。

図-5 には各種のアニリン誘導体を用いて生成する光学活性ポリアニリンを重合溶液からキャストして固体状態としたフィルム状態で測定して得られた CD スペクトルを示した。無置換のポリアニリンと置換ポリアニリンのスペクトルはまったく異なっているが、一方で各種置換ポリアニリンは類似したスペクトルとなっており、置換基により立体的に異なる配置を取っていることを示しており、置換基の効果があらわれている。一方で溶媒中ではまた違った挙動を示す (図-6)。ポリアニリンにとって良溶媒である m-クレゾール中では、ポリアニリンと置換ポリアニリンでは類似のコットン効果を示すが、(+) と (-) の CSA では無置換のポリアニリンとメトキシ置換ポリアニリンが同様なスペクトルとなり、メチル置換とエトキシ置換ポリアニリンの CD スペクトルが同様なスペクトルとなって、それらは互いに鏡像関係にあることを示している。ポリアニリンの構造としてヘリックス構造が提案されているが、これらのポリアニリン誘導体は置換基の種類により、右巻きと左巻きヘリックス構造を取ることで大変興味深い。これらの構造はポリアニリン鎖と CSA 間の水素結合と置換基のもたらす立体障害により決定されると思われる。

溶媒がラセン構造に影響することは、DMSO を用いた実験ではまたまったく逆の構造を示すことから明らかになった (図-7)。m-クレゾール中で PANI と PMOA, PMA と PEOA が同様なスペクトルを示すが、DMSO 中では PANI と PMOA ではまったく逆になるのである。このことは溶媒中においてはポリアニリン誘導体の構造が、溶媒を含んだ相互作用において決定されることを示している。ラセン構造は光学異性体でかつドーパントである CSA とポリアニリンが作用して形成される複合体により形成されると思われるが、溶媒中ではこの作用に加えて溶媒も関与して、逆向きラセン構造が形成されることは興味深い。ラセンを形成する相互作用は大きくはなく、別の相互作用因子が入ってくる

表-1 (-) CSA を用いた光学活性ポリアニリン誘導体の有機溶媒中での合成

Aniline/mmol	DDQ (mmol)	CSA/mmol	Yield (g/wt %)	Conductivity (S/cm)
Aniline/2.5	2.5	(-)-CSA/5.0	0.241/46.2	33
o-Toluidine/2.5	2.5	(-) CSA/5.0	0.401/72.0	4.8×10^{-1}
o-Anisidine/2.5	2.5	(-)-CSA/5.0	0.290/48.6	3.5×10^{-4}
o-Ethylaniline/2.0	2.0	(-) CSA/4.0	0.157/33.1	-
o-Phenetidine/2.0	2.0	(-) -CSA/4.0	0.126/24.9	-

合成条件：クロロホルム 3：THF 1 の混合溶媒 26.7 ml 中で、反応時間 8 時間。

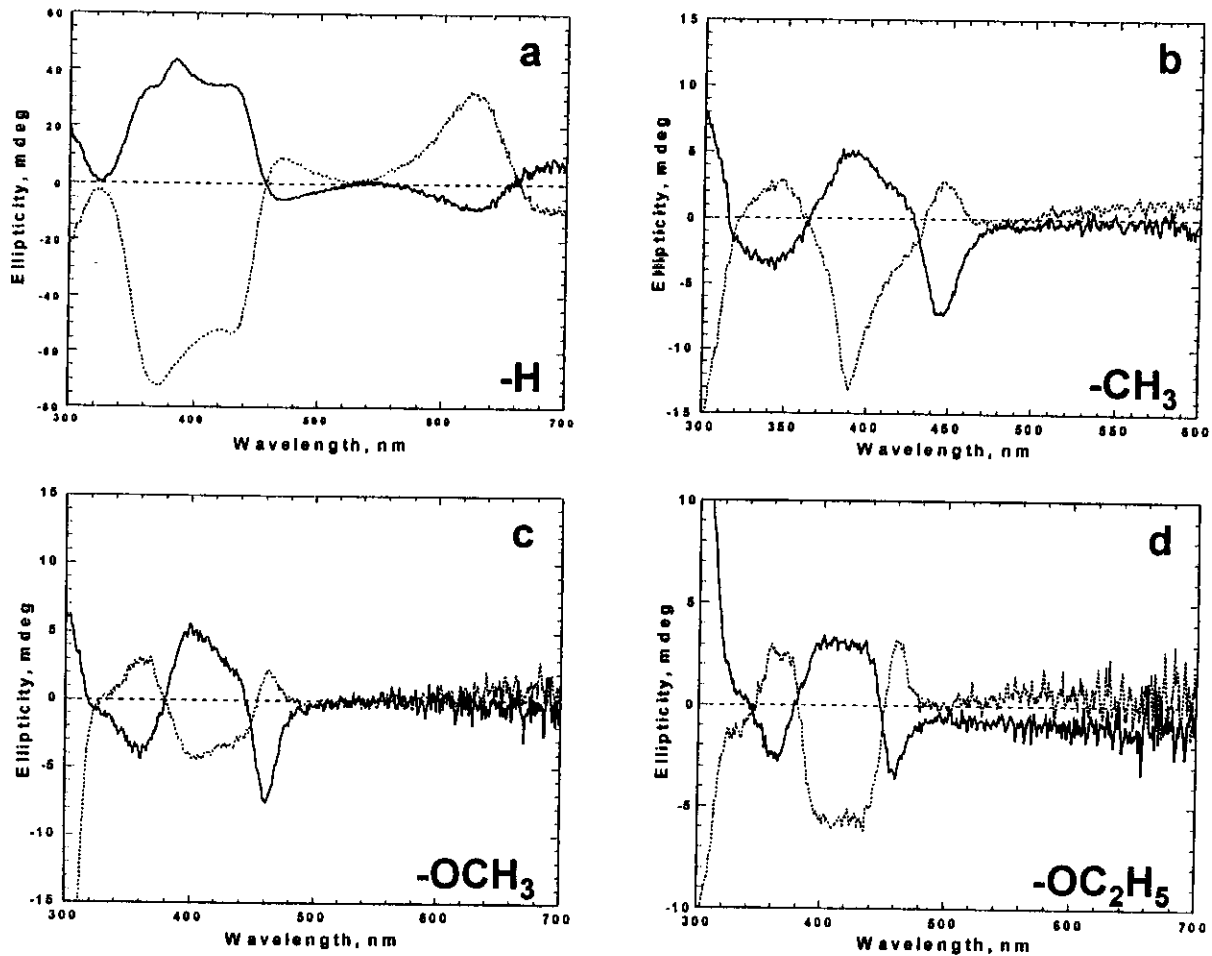


図-5 (a)PANI/CSA, (b)PMA/CSA, (c)PMOA/CSA, と (d)PEOA/CSA のそれぞれの反応混合物からキャストした膜の円偏光二色性スペクトル。実線は (+) CSA, 波線は (-) CSA の場合

と容易にラセン構造が逆向きになる事を示している。このような溶媒や置換基を含めた相互作用因子により、左右がまったく異なるらせん構造が形成されるとしたなら、ラセン構造の可逆性と関連して興味深い。

また最近、このようなラセン構造で光学活性なポリアニリンの合成では、多糖を用いても達成出来ることを見出した¹⁹⁻²³⁾。デキストラン硫酸やリン酸マンナンを高分子ドーパントとして共存した系でアニリンの化学酸化重合を行うと、水への親和力の高い光学活性なポリアニリンが生成する。

同様な導電性高分子のヘリカル構造についてはポリアセチレンについて液晶配向場において合成されている。筑波大学の赤木らはネマチック液晶を溶媒として、チグラール・ナック触媒を含む異

方性反応場を構築し、この反応場でアセチレンの重合を行い、高配向性で高導電性のポリアセチレン薄膜を合成している²⁴⁾。種々のキラルドーパントをネマチック液晶に添加することにより、キラルネマチック液晶となる。この液晶場が作り出す不斉異方性反応場で、高分子鎖が左右どちらか一方方向にねじれてラセン構造を有するヘリカルポリアセチレンを合成しており、ねじれの向きは、キラルネマチック液晶のそれと一致することを示している。これらの光学活性ポリアセチレンはナノワイヤとして分子ソレノイドとしての応用、ナノコイル構造によるナノ電磁石が構成できると提案されている。

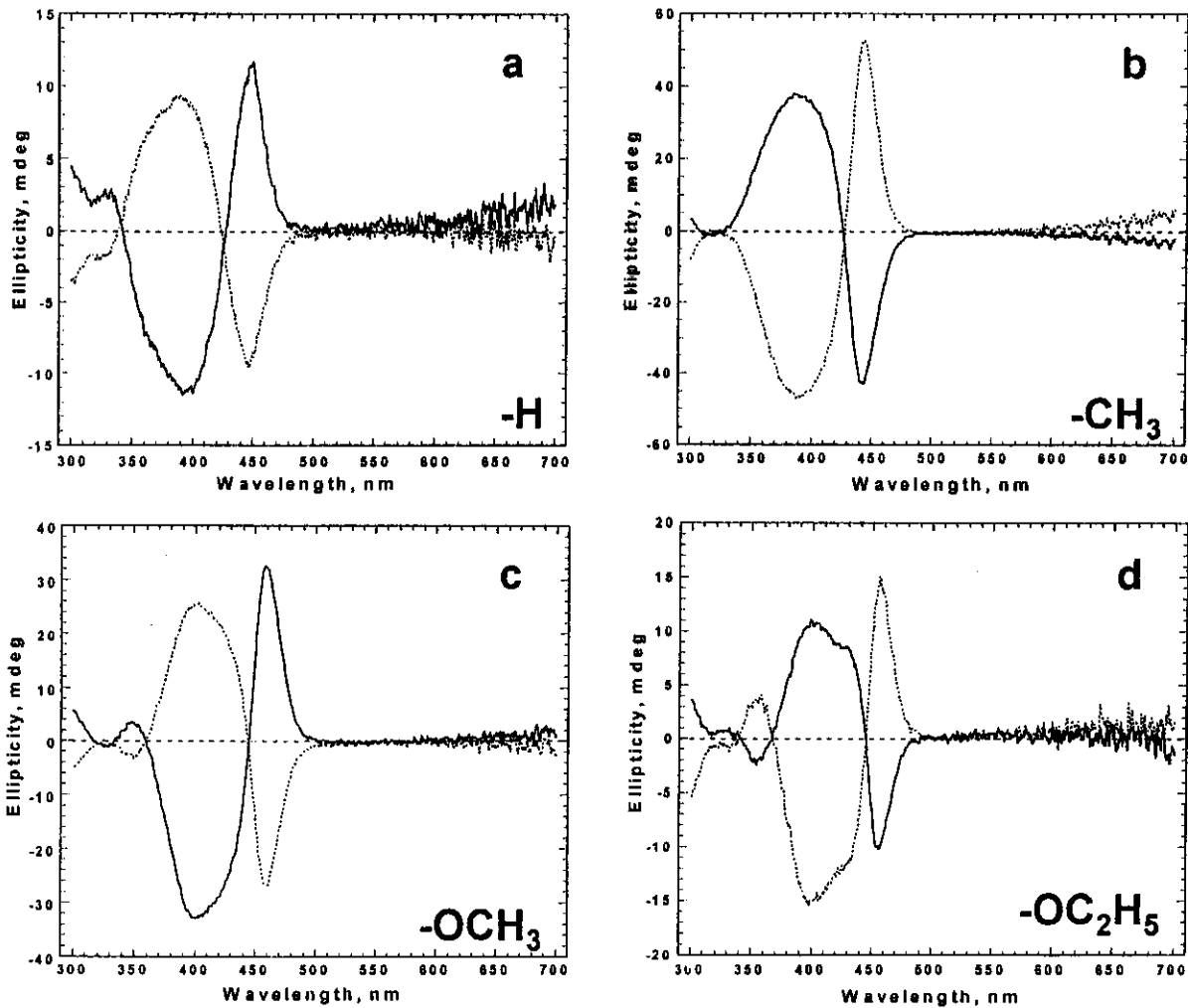


図-6 (a) PANI/CSA, (b) PMA/CSA, (c) PMOA/CSA, と (d) PEOA/CSA の m-クレゾール溶液からキャストした膜の円偏光二色性スペクトル。実線は (+) CSA, 波線は (-) CSA の場合

4. 実用段階にある導電性高分子ポリアニリン

数多くの導電性高分子が報告されているなかでポリアニリンはもっとも実用化に近い位置にある導電性高分子である。実用化の上で重要なコストの面で安価であり、大量合成が容易でありかつ芳香族系導電性高分子として空気安定性にも優れており、現在では加工性と導電性も良好となって、実用化にとって必要な条件を有している。またポリアニリンは最初に二次電池の正極材料として実用化された実績があり、さらに現在、帯電防止材料、電磁波シールド材、防錆塗料として Ormecon 社 (ドイツ) や Panipol 社 (フィンランド) において実用化されて市場に出されている導電性高分子である。ポリアニリンはポリチオフエンやポリピロールなどと異なり、プロトン付加によってその導電性が大きく変化する特異な性質を有している。その特異な電気化学特性と安定した導電性により、二次電池の正極材料、エレクトロクロミック材料、各種センサー材料、帯電防止塗料、電磁波シールド材料、光記録素子、人工筋肉材料、防錆塗料、エレクトロレオロジー流体分散剤など電気・電子・機械の幅広い分野において応用が期待されている。

導電性高分子の欠点は剛直であるため不溶不融で加工性に欠け

ている点であり、ポリアニリンについても応用面が限られてきた。導電性高分子の加工性を向上する技術であるが、大きく分けて二通りの方法があり、導電性高分子に修飾基を導入して溶解性をもたせて可溶化する技術と、導電性高分子を微粒子として合成して、溶媒に高分散させて溶液状の分散液にする技術とがある。

日東電工の研究者によりポリアニリンを塩基処理した状態の EB は N-メチルピロリドン (NMP) に可溶となり、絶縁状態ながらポリアニリン膜を形成できることが示された²⁵⁾。この塩基状態のポリアニリンの膜を酸処理によって導電状態に変化させ、ポリアニリンの塩基性絶縁膜を形成した後で酸処理をほどこすことで、導電性ポリアニリン膜を得ることが検討された。

ついで Cao と Heeger らによってポリアニリンの加工性と導電性を大きく向上させる合成法が開発され、導電性を保ったままで各種有機溶媒に溶解するポリアニリンが合成された。Heeger は白川、MacDiarmid とともに 2000 年度のノーベル化学賞受賞者であるが、ポリアセチレンから始まって導電性高分子の多くを手がけてきた先駆者である。彼らはポリアニリンを機能性ドーパントである各種の有機スルホン酸を用いて有機溶媒可溶でしかも導電性の高い導電状態のポリアニリンの合成に成功した。塩酸などの無機酸中で合成したポリアニリンから、塩基処理により塩基

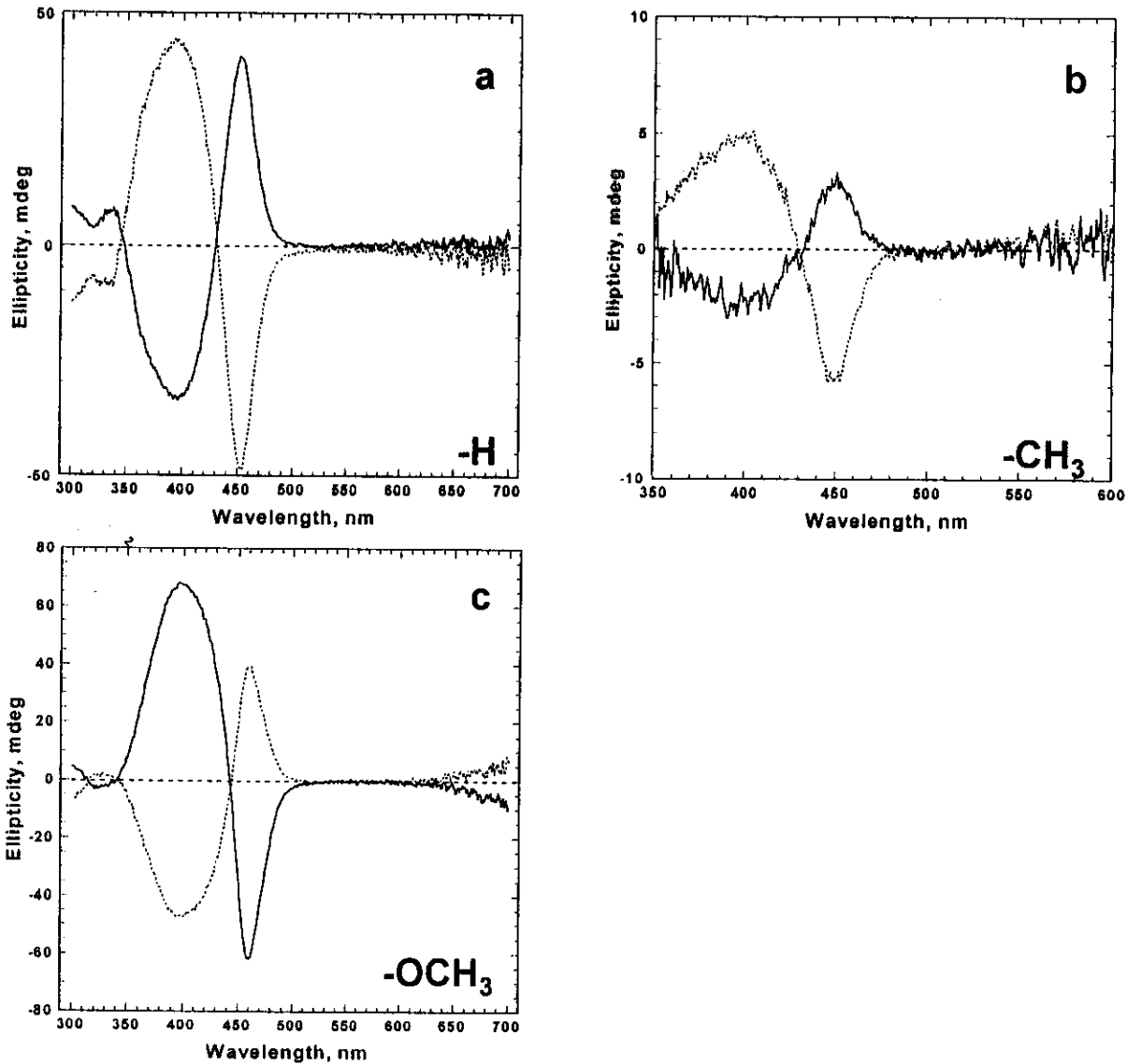


図-7 (a) PANI/CSA, (b) PMA/CSA, と (c) PMOA/CSA の DMSO 溶液からキャストした膜の円偏光二色性スペクトル。実線は (+) CSA, 波線は (-) CSA の場合

状態のポリアニリンを合成し、ついで機能性ドーパントと呼ばれる CSA や DBSA (ドデシルベンゼンスルホン酸) を加えて取り込ませることで、*m*-クレゾールやキシレンに可溶となる有機溶媒可溶性ポリアニリンが得られる。

彼らはポリアニリンを有機エレクトロルミネッセント (EL) 素子のホール輸送材として陽極側に用いて有機 EL 素子を作成している。溶液からキャスト法によりポリアニリン導電性膜を PET 基盤上に作成し、ついでポリアニリン膜上にポリパラフェニレンビニレン誘導体を溶液からキャストして発光層とし、その上に金属電極を蒸着して、有機 EL 素子を作成している。このプラスチック EL 素子は折り曲げ可能でフレキシブルな発光素子として Nature の表紙を飾った。Heeger らはこの有機 EL 素子を取り扱う会社として Uniax という企業を設立している。またこのポリアニリンの合成技術を用いてフィンランドの Neste Oy 社が出資して、ベンチャー企業の Panipol 社が設立されており、塩基型ポリアニリンに機能性スルホン酸を再ドーピングすることで溶媒可溶性のポリアニリンを合成しており、商品名 Panipol の名前で

市場に出されている。

最近オランダのフィリップ社において、この有機溶媒可溶性ポリアニリンをゲート電極にしたオールプラスチックのフレキシブルなプラスチック電界効果型トランジスタが開発されている。用いられているポリアニリンは CSA でドーピングされたポリアニリンであって導電率も高く、ゲート・ソース・ドレイン電極部分をこのポリアニリン膜で形成している。電極形成を光パターン形成で行っており、ドーピングポリアニリンを光塩基発生剤と組み合わせて膜状とし、紫外光露光によって塩基を発生させて露光部分の導電率を 10 桁減少させて絶縁状態とし、ついで導電性部分にある塩基発生剤を除去して電極パターンを形成している。ポリアニリンの電子素子への応用として注目される。

またドイツの Zipperling 社は、早くから溶媒分散型のポリアニリンを企業化し、有機酸をドーパントに用いて有機溶媒に高度に分散するポリアニリンを合成し、この溶媒分散型ポリアニリンを主として防錆塗料として市場に供してきた。金属表面にポリアニリンを塗布することで、金属とポリアニリンとの間の酸化還元

反応によって、金属表面に酸化保護膜が形成され防錆効果を発現する。

導電性高分子の金属防食機能はとくにポリアニリンを中心に研究がなされている。最初にポリアニリンの防食機能について報告したのは DeBerry であり²⁰⁾、フェライト系のステンレスをポリアニリンで電解酸化して皮膜にしたものの酸化還元電位の測定を行っており3種の酸化還元ピークが観測されることと、ポリアニリンを被覆したステンレス鋼は未処理にくらべて不動態が形成されて数十日にわたって孔食が発生しないことを明らかにしている。Zipperling 社の Wessling はポリアニリンの防食作用について幅広く検討して、実用化までを手がけている。とくにポリアニリンを塗布すると腐食電位がいちじるしく高くなって腐食が起こりにくくなることを見出しており、さらにポリアニリン皮膜の下部に酸化膜が形成されて防食層を形成してそれ以上の腐食を防ぐとしている。金属上にポリアニリンがあると金属とポリアニリンとの間に電子移動が起こり、金属は酸化されてイオン化して溶け出す。酸素と水の反応によって最終的には酸化皮膜が形成されてそれが防食層となって、それ以上の腐食の進行を妨げるというメカニズムを提案している。ポリアニリン自体は還元されてロイコエメラルジン型に変わることが空気中の酸素によって酸化されて元のエメラルジン塩にもどって可逆的にこの反応は続く。したがって、金属表面にポリアニリンが接触している限り防食層が形成されて、防食機能が持続するとしている。ポリアニリンもエメラルジン塩よりもエメラルジン塩基のほうが、防食機能としては優れているとの報告もある。ポリアニリンのエメラルジン塩は導電性であるが酸性を示して防食機能を妨げるのに対して、絶縁状態のエメラルジン塩基状態においても金属との電子のやりとりの機能においてはエメラルジン塩と同じで、こちらのほうが防食機能が優れているとされる。

すでに錆を生じている場合の防錆塗料用には Correpair として商品化されており、1. 錆落とし、2. 錆止め、3. 表面コート材の3点セットで販売しており、ポリアニリンは2の錆止め塗料の中に含まれている。また金属表面を保護して用いる防錆塗料用に Corpassive という商品名でポリアニリンを販売している。現在はこの分散型ポリアニリンを導電性材料として使用範囲を拡大し、ベンチャー企業の Ormecon 社を設立している。このポリアニリンを Ormecon という商品名で販売しており、プリント配線基板用や帯電防止用など各種の導電性用途に用いられるポリアニリン製品を販売している。また日本においても提携会社と結んでポリアニリンを用いた事業の展開をはかっている。

このようにポリアニリンを初めとして導電性高分子は初期における電解重合を中心とした特性評価の段階から、今日では実用化されて実際に電気電子の分野で用いられる段階に入っている。

5. 導電性高分子の幅広い応用分野

導電性高分子を用いるメリットの中で、大きなメリットとしてあげられるのが、有機物であるので修飾基を持たせたり容易に分子設計が出来ることとがあげられる。導電性高分子の骨格を変えることでさまざまな電子状態の違った物質を作り出すことが出来るのである。さらに一般の汎用性プラスチック材料と同じで、形状、成膜するための方法の自由度が大きいことがあり、さらには

一般の高分子材料では出来ない電解重合で成膜できるメリットもある。また汎用高分子で行われている共重合という手段がある。共重合によって異なる性質のモノマーを組み合わせて優れた導電性高分子を合成可能であるが、重合酸化電位の異なるモノマーを如何にして共重合するか、といった課題があつて簡単ではない。しかしながら共重合自体は可能であり、違う性質のモノマーを組み合わせることでユニークな導電性高分子を合成できる可能性がある。

次に合成金属として金属にはない導電性高分子の魅力であるが、金属では実現出来ない光学的特性をもっている点があげられる。また金属では達成出来ないこととして、導電性高分子は他の高分子材料との複合材料化が容易に出来ることがある。ほんの少量を加えるだけで導電性を付与出来るのが利点である。

また導電性高分子には軽量という利点がある。導電性高分子を用いるポリマーバッテリーの特徴として、紙のように薄いポリマー電池が仕上がる。鉛の二次電池にくらべて軽量で充電容量も大きくなるという利点がある。実用化されたのは正極に導電性高分子を用いる系であるが、負極も導電性高分子で作成可能でオールプラスチックの極薄電池も可能性がある。充放電の際に問題となる電解質の析出のデンドライトの心配がないことも魅力であつて、またポリマー電池はいくらでも薄くできることが利点として指摘されている。

いままで導電性高分子の安定性が問題視されており、ポリアセチレンについては早くから種々の応用が提案されて実用化も検討されたが、空気酸化を受けやすく不安定であるため実用化にいたっていない。これに対して芳香族系の導電性高分子、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどは、空気酸化に対する安定性に優れており、導電性の経時変化が少ないことから、より実用に適した材料としてすでに実用化されて市場に出されている。ポリピロールを用いた帯電防止材が商品化されており、透明な帯電防止材料として市場に出されている。またコンデンサーの固体電解質としても最初に実用化されている。電解液を用いるコンデンサーにくらべて大容量でかつ高周波数領域において良好な特性を示す固体コンデンサーを作成することが出来て、全固体型であるのでコンパクトになる。同様に最近ではポリチオフェン誘導体が、アニオン性界面活性剤を用いて水系で酸化重合により合成が行われており、高周波数領域での良好な特性からコンデンサー用途に応用展開されている。

導電性高分子を用いた最も期待されている分野に有機 EL 素子がある。カラー化も可能であつて実用化が近いとされている。EL ディスプレイは導電性高分子の大きな用途になりうる。また有機 EL 素子においては導電性ガラスの ITO 部分と有機物質との界面と接続部が「導電性高分子」の実用化技術の要となつており、バッファ層と呼ばれている。ポリアニリンやポリチオフェン誘導体がこのバッファ層に用いられて、電極界面の接合部分の密着性を上げている。

6. おわりに

導電性高分子はノーベル化学賞の対象として認識されてから、すでに基礎的な研究から実用段階に入ってきている^{27,28)}。種々の導電性高分子があるが、金属にくらべて軽くてしなやか、加工性

も優れ、原材料コストも安いことから、大面積太陽電池、高効率蓄電池、センサー、プラスチック電線、電磁波シールド材料など幅広い応用が見込まれている。超電導材料としても応用が期待されている。さらに将来は、有機分子の一つ一つに記憶保持やスイッチ機能を持たせる分子素子や、生体の持つ特殊機能を発揮させるバイオ素子の実現にもつながるとみられている。導電性高分子のメリットは物性のフレキシビリティが大きいことであって、ドーピングのようにほんの少しの変化を加えるだけで、飛躍的に物性が変化する点であろう。将来的には他の材料にない特徴を生かした「導電性高分子でなくてはいけない」用途が待たれるところである。

文 献

- 1) N. Kuramoto, J. C. Michaelson, A. J. McEvoy, and M. Gratzel : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1478.
- 2) N. Kuramoto and E. M. Genies : *Synth. Met.*, **68**, 191(1994).
- 3) N. Kuramoto and A. Tomita : *Synth. Met.*, **88**, 147(1997).
- 4) N. Kuramoto and A. Tomita : *Polymer*, **37**, 3055(1997).
- 5) N. Kuramoto and Y. Takahashi : *React. Func. Polym.*, **30**, 33(1998).
- 6) K. Yatsuzuka, K. Miura, N. Kuramoto, and K. Asano : *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **31**, 457(1995).
- 7) N. Kuramoto, Y. Takahashi, K. Nagai, and K. Koyama : *React. Func. Polym.*, **30**, 367(1996).
- 8) T. Hori, N. Kuramoto, H. Tagaya, M. Karasu, J. Kadokawa, and K. Chiba : *J. Mater. Res.*, **14**, 5(1999).
- 9) 倉本憲幸 : *工業材料*, **47** [11], 57(1999).
- 10) S. Su and N. Kuramoto : *Synth. Met.*, **108**, 121(2000).
- 11) S. Su and N. Kuramoto : *Synth. Met.*, **114**, 147(2000).
- 12) E. Yashima, S. Huang and Y. Okamoto : *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 1811.
- 13) M. R. Majidi, L. A. P. Kane-Maguire and G. G. Wallace : *Polymer*, **36**, 3597(1997).
- 14) Y. Cao, P. Smith and A. J. Heeger : *Synth. Met.*, **48**, 91(1992).
- 15) S. Su and N. Kuramoto : *Chem. Lett.*, **2001**, 504.
- 16) S. Su and N. Kuramoto : *Macromolecules*, **34**, 7249(2001).
- 17) S. Su, and N. Kuramoto : *Chem. Mater.*, **13**, 4787(2001).
- 18) 倉本憲幸 : *繊維学会誌*, **57**, 274(2001).
- 19) G. Yuan and N. Kuramoto : *Chem. Lett.*, **2002**, 544.
- 20) S. Su and N. Kuramoto : *Macromolecules*, **35**, 5752(2002).
- 21) G. Yuan and N. Kuramoto : *Synth. Met.*, **129**, 173(2002).
- 22) G. Yuan and N. Kuramoto : *Macromolecules*, **35**, 9773(2002).
- 23) G. Yuan, N. Kuramoto, and M. Takeishi : *Polym. Adv. Technol.*, **14**, 428(2003).
- 24) K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamaki, H. Shirakawa, and M. Kyotani : *Science*, **282**, 1683(1998).
- 25) M. Abe, A. Ohtani, Y. Umemoto, S. Akizuki, M. Ezoe, H. Higuchi, K. Nakamoto, A. Okuno, and Y. Noda : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1736.
- 26) D. W. DeBerry : *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1022(1985).
- 27) 倉本憲幸 : “導電性高分子材料の開発と応用” 山本隆一監修, 8章第12節 “導電性フィルム” p. 175, 技術情報協会(2001).
- 28) 倉本憲幸 : “はじめての導電性高分子”, 工業調査会 2002年.