

# 導電性高分子ポリアニリンの機能化

倉本 憲幸 Noriyuki Kuramoto

山形大学 大学院理工学研究科生体センシング機能工学専攻 教授

略歴：1982年東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了、工学博士。山形大学工学部助手、講師、助教授を経て、1999年より現職。その間、1988年ローザンヌスイス連邦工科大学化学科客員研究員、1994年フランス・グルノーブル原子核研究センター客員研究員。

専門：高分子合成、機能性材料、導電性高分子、生体模倣化学

受賞歴：IEEEアメリカ電気電子学会論文賞(2000年)、FCFP(International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers)学会賞、繊維学会賞(2001年)

著書：『はじめての導電性高分子』(工業調査会、2002年)



2000年度のノーベル化学賞をきっかけとして導電性高分子は基礎研究の段階から実用段階に入ってきた。話題の有機EL素子からプラスチックトランジスタまで多くの実用化の可能性が指摘されている。中でもポリアニリンは実用に最も近い位置にあり、実際に市販もされている導電性高分子である。このポリアニリンの付加価値を高めるさまざまな機能化の方法について紹介する。

## 1. はじめに

導電性高分子は電気を通すプラスチックとして知られるが、多種多様な性質や機能をもつ機能性プラスチックでもある。数多くの導電性高分子が報告されている中でポリアニリンは最も実用化に近い位置にある。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いる。現在では加工性と導電性も良好となつて、さらに実用化に有利な条件を備えた。ポリアニリンは最初に2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)において実際に実用化されて市場に出されている。ポリアニリンはポリチオフェ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、2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用分散剤など電気・電子・機械の幅広い分野において応用が期待されている機能性材料である<sup>1)</sup>。

## 2. 配向組織中におけるアニリンの重合による加工性に優れたポリアニリンの合成と応用

筆者とポリアニリンとの出会いは、ローザンヌ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たことにある。アニオン性界面活性剤存在下で電解重合が加速され、表面形態が変化する事を見いだした<sup>2)</sup>。その後グルノーブル原子核研究センターにおいて、ポリアニリン研究の先駆者である

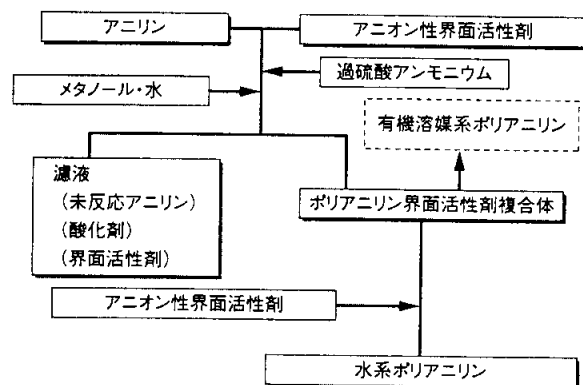


図1 ポリアニリンとアニオン性界面活性剤複合体の合成

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いだした<sup>3)</sup>。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。

図1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、水と有機溶媒の両方に親和性を有する加

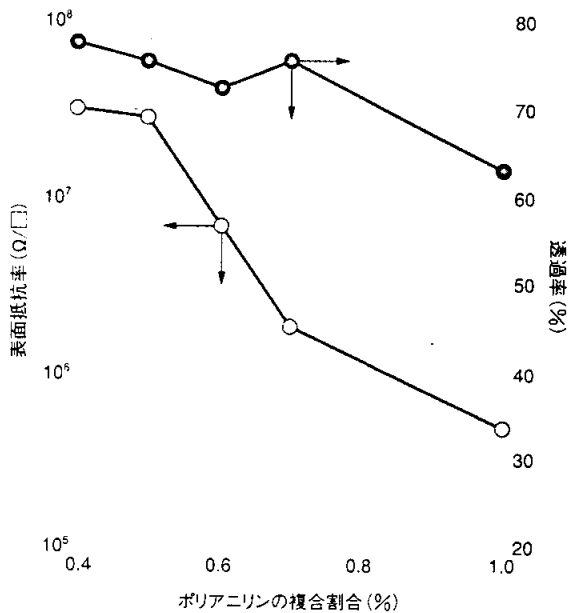


図2 ポリアニリンの複合割合と表面抵抗率および透過率との関係 (PMMAとの複合系)

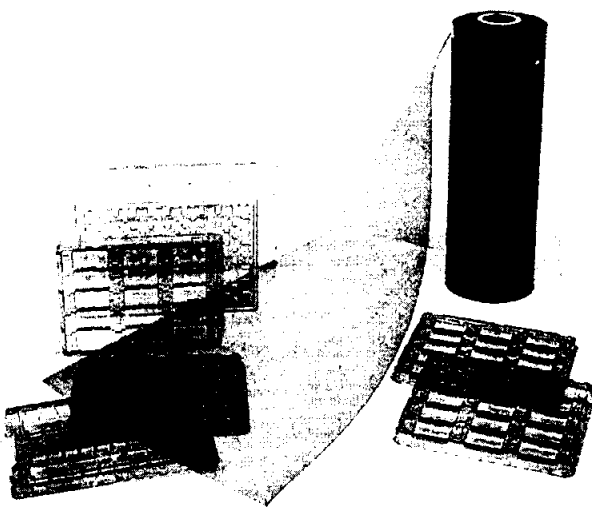


図3 SCS-NEO(マルアイ)

工性に優れたポリアニリンの合成を行うことができる。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、少量の含有量でも高い導電性を示す材料となる<sup>4)</sup>。

このアニオン性界面活性剤をドーパントに取り込んだポリアニリンは有機溶媒系および水系において各種高分子と複合化可能であり、ポリアニリンの重量分率において1%混合割合で、10~20μmの薄膜が形成され、10<sup>-3</sup>~10<sup>-5</sup>S/cmの導電率を有し、10<sup>5</sup>~10<sup>7</sup>Ω/□の表面抵抗率を有する膜が得られる(図2)。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<sup>12</sup>Ω/□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。

この複合系の特徴として、以下のことが挙げられる。

- 1) 1段階の重合で簡単に合成できる。
- 2) 水系における水溶性高分子との複合化も可能である。
- 3) 10~30%混合することで数ジーメンスの導電率を示す。
- 4) 1%以下の混合比率において数μmの薄膜で、静電気を防止する帯電防止機能に必要な表面抵抗率をみたす。

静電気障害は減少するどころかますます増加しており、新しい産業が生まれ、新しい製造プロセスが開発されると、そこにまた新しい静電気障害が発生する。技術の高密度化、軽薄短小化、高スピード化は、ますます静電気の発生源を増大させることとなり、静電気に対して敏感な製品が生み出される結果となっている。とくに高集積度ICデバイスの静電気破壊は今日的な問題であり、静電気を野放しにすると多大な損害が発生する場合もある。このような静電気による障害を防ぐ上で、従来はカーボンブラックや界面活性剤に限られていた帯電防止材料に導電性高分子が加わるようになった。

アニオン性界面活性剤でドーパされたポリアニリンは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透明で帯電防止機能を備えた導電性材料となる。このポリアニリンは導電性インクとしてPET表面にコートし、電子部品を静電気障害から守る帯電防止包装材料として、山梨の包装会社マルアイより商品化(商品名 :

SCS-NEO)されている(図3)。導電性高分子を用いる大きな特徴は、薄膜状にできて透明性が良いこと、表面抵抗値が安定していること、発生ガスがないこと、表面の耐摩耗性に優れることなどが挙げられており使用が拡大している。

### 3. 二酸化チタンとポリアニリンを電極にした湿式太陽電池

Grätzel教授は、二酸化チタンを用いて新規な湿式太陽電池を開発している<sup>5)</sup>。光合成に類似した人工光合成モデルとして取り上げられており、光増感色素を用いて光-電気エネルギー変換系を構成している。最初の発表では二酸化チタンを半導体電極として用い、光増感剤としてルテニウム錯体を用いて可視光の感光域を広げて光電変換効率10%以上を得たと報告されている。Grätzel研究室では1980年代後半から湿式太陽電池の研究に取り組んでおり、比表面積の高いフラクタル状二酸化チタンコロイドの利用と光増感剤としてのルテニウム錯体の配位子を工夫することにより、高い変換効率をもった光電変換素子を組み立てている。現在では工業高校の教材にも取り込まれており、手軽で簡単に作成できる太陽電池として人気を集めている。また関心をもつ企業も年々増大しており、これからの太陽電池として期待されている。

筆者らはこの電池の対極にポリアニリンを用いて湿式太陽電池を構成し、ポリアニリンを脱ドーブ状態にしてp型半導体とすることで、光電流が増幅されてより簡便な太陽電池が作成できる事を示した。図4に湿式太陽電池の構成を示すが、対極にポリアニリンを用いて還元されやすい構造となっている。電流値は二酸化チタンの膜厚に依存して高くなり、還元状態のポリアニリンを対極にすることでITO電極単独よりも高い電流値を得ることができた。またルテニウム錯体以外のエオシンなどの染料を用いても、光電池として機能することを示した<sup>6)</sup>。

最近柳田らは二酸化チタン電極の対極として、白金の代わりにポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)を用いたところ、優れた光電変換特性を示すことを報告<sup>7)</sup>しており、導電性高分子が白金に代わる対極材料として認識されつつある。

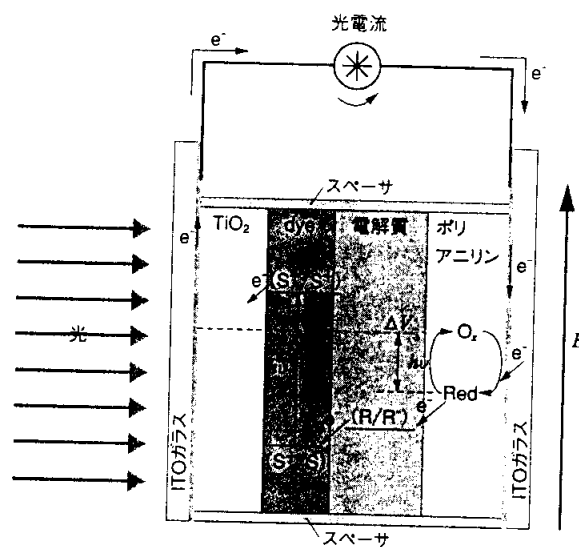


図4 湿式太陽電池の構成

### 4. ポリアニリン誘導体を分散質とするエレクトロレオロジー流体(ER流体)

分散系ER流体である懸濁液は、電場のかからない状態では流動性の高い液体であるが、電場をかけると高粘度の粘稠な物質に変化する(ER効果)。この変化は可逆的かつ迅速に起こるので、ER流体は電気信号を機械信号に変換できるインターフェイスを構成できる材料である。

ER流体の利用には、主として自動車関連において提案がなされている。自動車におけるエンジンマウントなどを中心に各種機械装置の振動制御、電気粘性流体を用いたクラッチ、高速応答弁、アクチュエータなど新しい機能性材料として注目が集まっている。しかしながら、現在のER流体は粘度の増加率、使用可能温度、安定性、応答速度などの問題を抱えており、これらの克服が課題となっている。

筆者らは分子構造を化学的に修飾することができて電子分極によりER効果を示すポリアニリンを分散質とするER流体について研究を行ってきた。ドーブ状態と酸化還元状態の異なる四種のポリアニリンとER効果との関連、アシル化などの化学修飾を行ったポリアニリンとER活性との関連を明らかにした。さらにポリアニリンの誘導体であるポリアニジンは置換基の立体障害によ

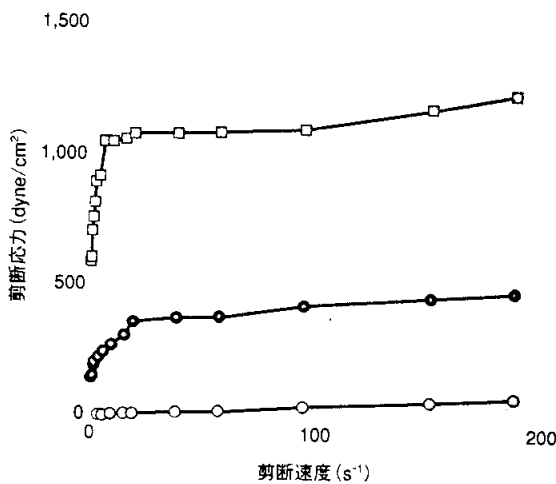


図5 ポリアニリンをシリコンオイルに分散したER流体の剪断応力と剪断速度の関係(上から1.3kV、1 kV、0 kV/mm)

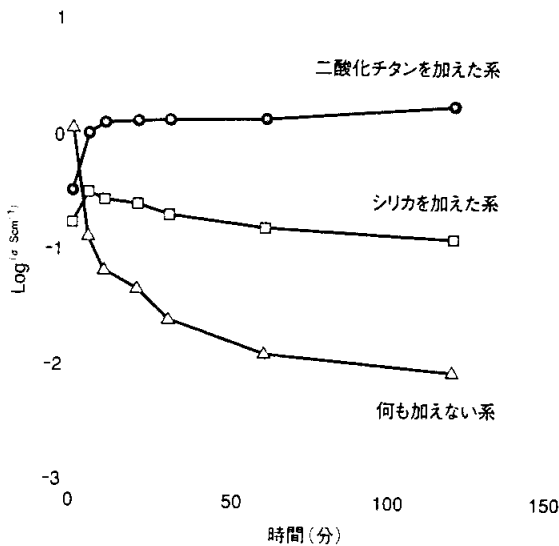


図6 導電率と加熱時間の関係(85°C)

りプロトン化された状態で導電性も低く、ER流体として良好な性質を示すことを見いだした。図5にポリアニリンをシリコンオイルに分散して得られたER流体の応力-歪み曲線を示した。電場下でビンガム流体挙動を示して、固体状態となる<sup>8)</sup>。

ここでは、イミノジキノン構造がER効果の発現にとって必須であることを明らかにしており、電気化学活性なポリアニリンの骨格におけるキノンジイミン構造とフェニレンジアミン構造との比が導電性と誘電率に大きく関係

する。さらにポリアニリンの誘導体、とくにNの位置にアシル基を導入した誘導体はプロトン化された状態で導電性も低く、ER流体として良好な性質を示す。

### 5. 二酸化チタンと複合加熱処理によるポリアニリンの導電性向上

有機のポリアニリンと無機のシリカとの有機無機導電性複合材料を作成し、さらに二酸化チタンを加えて光によるポリアニリンの酸化還元性を検討していたところ、加熱処理によって導電性が增大する特異な現象を見いだした<sup>9)10)</sup>。

アルコキシシランと水分散したポリアニリン、さらに二酸化チタンを加えてゾルゲル法によりシリカマトリックス中に二酸化チタンとポリアニリンの複合化を行った。この複合膜はポリアニリンの含有量に比例して導電性を示す膜となる。

この二酸化チタンを含む有機無機導電性複合膜を85°Cで加熱処理したところ、熱処理後導電率の飛躍的増大が観測された。図6に示すように、加熱後1時間において最大で25S/cmまで導電率が向上する。逆に二酸化チタンを加えていない系では導電率が低下する。さらに二酸化チタンとポリアニリンを最適な混合割合で混合し、熱処理温度を85°Cに保って熱処理時間について検討した所では、20分以内の比較的早い時間で導電率の増加が飽和値に達する。なお、同様な効果を示す酸化物の探索検討を行ったところ、酸化アルミニウム添加系においても二酸化チタンと同様な導電率の向上がみられ、またシリカ添加系において小さいながらも導電率の向上がみられた。

得られた結果をまとめると、以下のようになる。

- 1) 導電性ポリアニリン/二酸化チタン薄膜
  - ・85°Cの熱処理で導電率が10~10,000倍向上した。(0.03S/cmから25S/cmへ)
  - ・熱処理時間：1時間程度で導電率は一定となった。
  - ・熱処理温度：50~130°Cで導電率が向上した。
  - ・二酸化チタン(g)/ポリアニリン(g)=5で最大の導電率を示した。(σ max=25S/cm)
  - ・可視部分の吸光度が減少した。

- 2) その他の無機酸化物の添加効果について
- ・シリカ、酸化アルミニウムを添加した系においても導電性向上がみられた。
- 3) 導電率向上にとっての必要条件
- ・界面活性剤とポリアニリンとの関係が重要
  - ・二酸化チタン粒子の添加
  - ・85°C付近の熱処理

電子顕微鏡による熱処理後の複合膜の状態を観察したところ、二酸化チタンがポリアニリンに吸着して配向性が増加していると思われる結果が得られた。これらの事実からポリアニリンとアニオン性界面活性剤が複合体を形成し、その複合体に二酸化チタンが吸着して構造を形成し、熱エネルギーが加わることで二酸化チタン粒子が運動して、その影響を受けてポリアニリン鎖のからみ合いが増加するものと予想した。このように二酸化チタンと混合して加熱することで導電率が向上して吸光度も減少するという事を見いだした。

## 6. らせん構造光学活性ポリアニリン誘導体の合成と性質

アニリンを光学活性な有機酸CSA(カンファースルホン酸)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いだした。アニリンとDDQの反応については、電荷移動錯体を経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CSA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。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はなく、新しい重合系になる。同様に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だし、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、異なるコンフォメーションを示すことを円偏光二色性の測定から明らかにした<sup>11)12)</sup>。

溶媒がらせん構造に影響することは、異なる溶媒中でまったく逆の円偏光二色性を示すことから明らかになった。図7に示すように、*m*-クレゾール中ではポリアニリンとポリメトキシアニリン、ポリメチルアニリンとポ

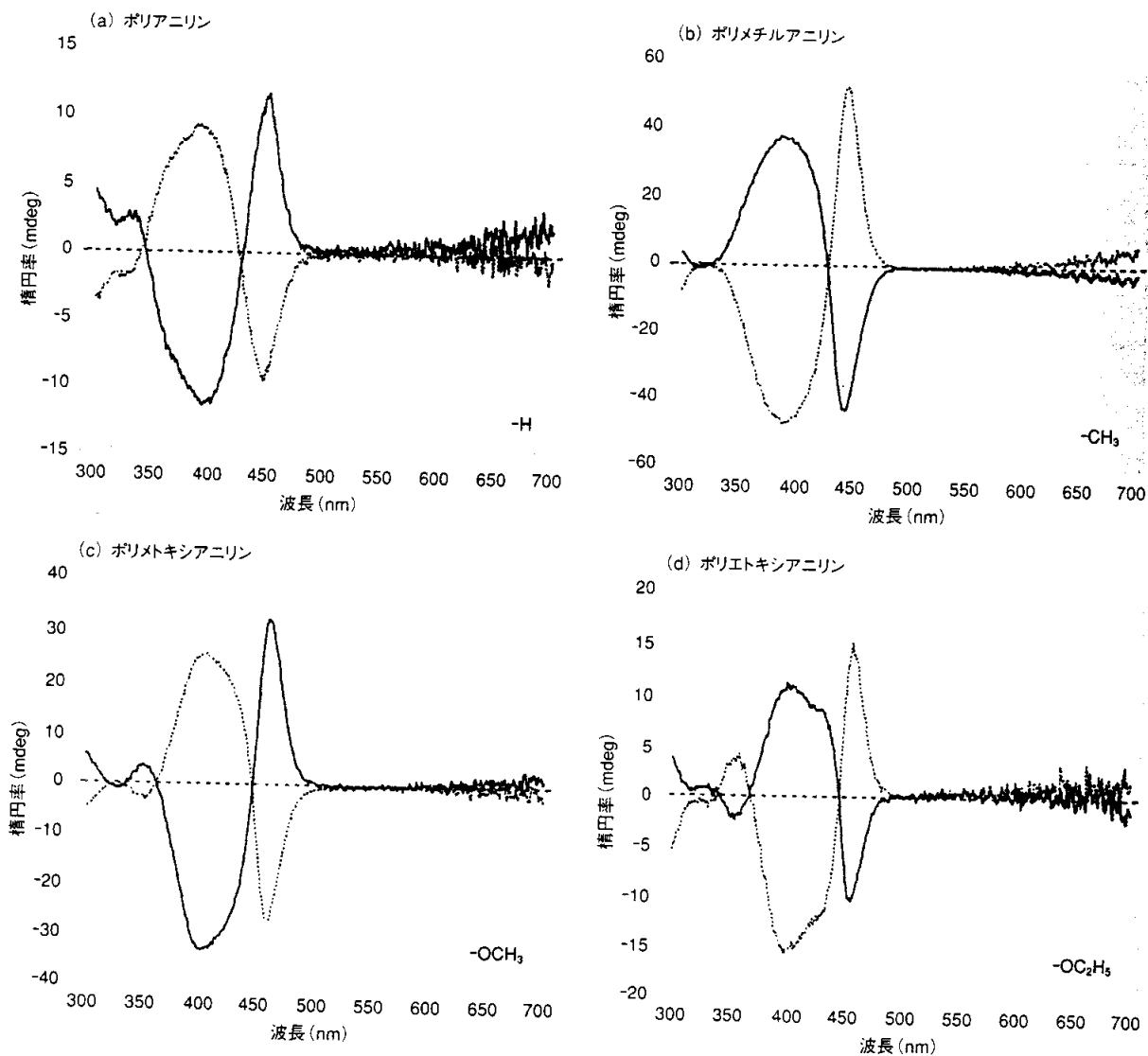
リエトキシアニリンが同様なスペクトルを示す。しかしながらジメチルスルホキシド中ではポリアニリンとポリメトキシアニリンではまったく逆のパターンになるのである。このことは溶媒中においてはポリアニリン誘導体の構造が、溶媒を含んだ相互作用において決定されることを示している。ポリアニリンの構造としてヘリックス構造が提案されているが、これらのポリアニリン誘導体は置換基の種類により、右巻きと左巻きヘリックス構造をとることになり大変興味深い。これらの構造はポリアニリン鎖とCSA間の水素結合と置換基のもたらす立体障害により決定されると思われる。ヘリックスらせん構造は光学異性体でかつドーパントであるCSAとポリアニリンが作用して形成される複合体により形成すると思われるが、溶媒中ではこの作用に加えて溶媒も関与して、逆向きらせん構造が形成されることは興味深い。らせん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と容易にらせん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、らせん構造の可逆性と関連して興味深い。

また最近、このようならせん構造で光学活性なポリアニリンの合成では、多糖を鋳型にした酸化重合によっても達成できることを見いだしている<sup>13)14)</sup>。

同様にヘリカル構造をもつ導電性高分子として、ポリアセチレンが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<sup>15)</sup>。これらの光学活性ポリアセチレンはナノワイヤとしての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提案されている。

## 7. ポリアニリンの活性酸素発生能に関する研究

桐蔭横浜大学の森田研究室ではポリアニリンを用いて活性酸素の発生をもたらし、発生する活性酸素により細菌や微生物の生長を阻害して汚染水の浄化を行おうとする試みがなされている<sup>16)</sup>。活性酸素は癌や老化などの原因であるといわれているが、本来、人間や動物の体内で発生し細菌から身を守る働きをする物質であり、寿命



実線は(+)CSAの場合、破線は(-)CSAの場合を示す。

図7 m-クレゾール中での円偏光二色性スペクトル

が短いため蓄積性がなく耐性菌の発現もない理想的な殺菌剤といわれている。ポリアニリンは水に溶けた酸素を還元して水中にスーパーオキシドを生成する。スーパーオキシドはさらに連鎖反応を起こして過酸化水素やヒドロキシラジカルが発生する。

これらの活性酸素を含む水は、殺菌、脱臭、脱色、有機物分解、動植物の成長促進などの作用をもつことが知られている。この活性酸素を用いて汚染水の浄化や各種の用途が提案されている。ポリアニリンを陰極として使用し、海水中の溶存酸素の還元によりスーパーオキシド

イオンや過酸化水素などの活性酸素を生成させ、この活性酸素による殺菌作用を利用することによって海洋微生物の増殖を抑制することができる。ポリアニリンは、電子の授受により還元形の形態と酸化形の形態との間で可逆的に変化し、ポリアニリンが陰極に存在すると、酸素を還元して活性酸素とする電極反応を触媒する。常に電気的に還元電位を与えてポリアニリンに電子を供給すれば、供給された電子により、溶存酸素を還元して連続的に活性酸素を発生させることが可能となり、連続的に細菌や微生物の発生を抑制することが可能となる。

## 8. 未来に向けて

導電性高分子には従来の高分子がもっていない領域である電気電子機械といった広範囲な領域で応用が期待されている。話題の有機EL素子から全プラスチックトランジスタまで導電性高分子を用いたエレクトロニクス素子としての実用化が間近である。さらには新規な性質が発見される潜在的な可能性も有しており、活用分野についても拡大していく可能性があつて、これから思いがけない展開が開ける可能性もある。さらに導電性が向上し金属並みになれば、金属の代替材料として利用分野が大きく広がることになる。ハンダの代替材料として、また非接触で使えるRFIDタグのアンテナ部分として、電磁波シールド材料として、電気電子機械の分野での応用範囲は大きく広がることになる。

今後は、導電性高分子でなくてはできない応用実用化を探ることが重要である。他の導電性物質である金属やカーボンなどの導電性無機材料では実現できない応用展開が図られるべきだろう。それには、さらに地道な基礎研究が必要であり、ポリアセチレンが地道な基礎研究を手がかりに導電性高分子の新しい道を切り開いていったように、基礎研究は応用実用化にとっても欠かせない。

## 引用・参考文献)

- 1) 倉本憲幸: はじめての導電性高分子, 工業調査会 (2002).
- 2) N. Kuramoto, J.C. Michaelson, A.J. McEvoy and M. Grätzel: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 1478 (1990).
- 3) N. Kuramoto and E.M. Genies: *Synthetic Metals*, 68, 191 (1994).
- 4) N. Kuramoto and A. Tomita: *Polymer*, 38, 3055 (1997).
- 5) B. O'Regan and M. Grätzel: *Nature*, 353, 737 (1991).
- 6) 太陽電池, 特願平6-17652 (1994).
- 7) Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida: *Chem. Lett.*, 2002, 1060 (2002).
- 8) K. Yatsuzuka, K. Miura, N. Kuramoto and K. Asano: *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, 31, 457 (1995).
- 9) T. Hori, N. Kuramoto, H. Tagaya, M. Karasu, J. Kadokawa and K. Chiba: *J. Mater. Res.*, 14, 5 (1999).
- 10) 倉本憲幸: 工業材料, 47 (11), 57 (1999).
- 11) S. Su and N. Kuramoto: *Chem. Lett.*, 2001, 504 (2001).
- 12) S. Su and N. Kuramoto: *Macromolecules*, 35, 5752 (2002).
- 13) G. Yuan and N. Kuramoto: *Chem. Lett.*, 2002, 544 (2002).
- 14) G. Yuan and N. Kuramoto: *Macromolecules*, 35, 9773 (2002).
- 15) K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamaki, H. Shirakawa and M. Kyotani: *Science*, 282, 1683 (1998).
- 16) S. Otsuka, K. Saito and K. Morita: *Chem. Lett.*, 1996, 615 (1996).

## 用語解説

【色素増感型太陽電池】 Grätzel電池として知られる湿式太陽電池で、二酸化チタンに色素増感剤を吸着させヨウ素の酸化還元液を介して起電力を得る。簡便な方法で作成できることから、安価な太陽電池として注目を集めている。

【ER流体】 ER流体は、流体の粘性を電場によってコントロールできる流体のことであり、従来になかった高精度の電気信号-機械信号への変換システムが構成できることである。

【活性酸素】 酸素分子は空気や水の中に豊富に存在しているが、その還元化学種であるスーパーオキシド( $\cdot O_2^-$ )やヒドロキシラジカル( $\cdot OH$ )などは反応性が高く、活性酸素と呼ばれている。

【RFIDタグ】 RFIDとはRadio Frequency Identificationの略であつて、アンテナ部分とICからなっており、無線電波を起電力としてICチップに書き込みと読み取りを行って認識を行うことができる標識タグである。