可溶性ポリアニリンと電解コンデンサへの応用

吉澤 篤志^a, 武田 政幸^b, 大浦 靖^a, 竹本 裕輔^a, 直井 勝彦^{*a}

Low-Molecular-Weight Soluble Polyaniline for Electrolytic Capacitor

Atsushi YOSHIZAWA^a, Masayuki TAKEDA^b, Yasushi OURA^a,
Yusuke TAKEMOTO^a, and Katsuhiko NAOI^{*a}^a 東京農工大学工学部応用化学科 (〒184-8588 小金井市中町 2-24-26) Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology (2-24-26, Naka-cho, Koganei, Tokyo, 184-8588 Japan)^b 三菱化学㈱筑波研究所 (〒300-0397 茨城県稲敷郡阿見町中央 8-3-1) Tsukuba Research Center, Mitsubishi Chemical Corporation (8-3-1, Chuo, Ami-machi, Inashiki-gun, Ibaraki, 300-0397 Japan)

Received May 15, 1998 ; Accepted September 28, 1998

Conducting polymers based on polyanilines with highly soluble and yet sustain relatively high conductivity were attempted to synthesize by either electrochemical or chemical oxidation from the solutions containing aniline monomers and traces of para-substituted anilines, namely *p*-toluidine or sulfanilic acid. The resulting polymers turned out to have low molecular weight electroactive polyanilines terminated by them in the polymerization process. The as-grown polymers which are at the doped state, show high solubility (250 mg ml⁻¹) in *N*-methylpyrrolidinone, while ordinary polyanilines particularly at the doped state scarcely soluble in NMP or any other solvents. Gel permeation chromatography indicated that the number average molecular weight of such polymers were obtained as 4,500 to 6,100 (vs. polystyrene standards) which should be the lowest among the relevant data so far reported. The conductivity of these polymers were found unexpectedly high (10⁻¹ to 10⁻³ S cm⁻¹) for other soluble polyanilines substituted with various functional groups (normally 10⁻⁵ to 10⁻⁷ S cm⁻¹). By casting these polymers from the NMP solutions at concentrations of max. 250 mg ml⁻¹, the thin and uniform polymer films (typically 0.1 mm in thickness) were successfully formed on an anodized Al (Al₂O₃) foil to device Al electrolytic capacitors for further testing. The Al electrolytic capacitor displayed good / fair impedance-frequency characteristics in that they have relatively high resonance frequencies (in the order of 10⁷ Hz) and showed low equivalent series resistance (min. 1.4 Ω).

Key Words : Polyaniline, Low-Molecular-Weight, Aluminum, Solid Electrolytic Capacitor

1 緒 言

アルミニウムおよびタンタル電解コンデンサの陰極材料として導電性高分子が注目を集めている。導電性高分子材料を用いる理由の一つとして、高い電気伝導率を有することが挙げられる。例えば代表的な複素環式系導電性高分子であるポリピロールの電気伝導率は、アニオンドーピングした酸化状態において約 10² S cm⁻¹ である。この値はその他の電解コンデンサ陰極材料である TCNQ 錯塩 (10⁰ S cm⁻¹)、二酸化マンガン (10⁻¹ S cm⁻¹)、有機電解液 (10⁻² S cm⁻¹) よりも数桁高い。そのためポリピロールを陰極としたコンデンサは優れた周波数特性を示し、さらに温度特性、熱安定性にも優れることが知られている¹⁻⁷。しかしポリピロールは不溶不融で加工性に乏しいため、実際のコンデンサの作製においては複雑な工程が必要となる。例えば工藤らは酸化皮膜上に二酸化マンガンなどの予備導電層を形成し、これを陽極として電解重合を行うことによりポリピロール層を形成している^{3-5,7}。もし各種溶媒に対する溶解性に優れた導電性高分子があれば、溶液をキャストすることによって酸化皮膜上に高分子層を形成できる。この層が高い導電性を示せば、従来の多くの複雑

なプロセスを省略した画期的な電解コンデンサの作製プロセスとなりうる。

一方、含ヘテロ原子共役系導電性高分子であるポリアニリンは酸およびアルカリ処理により同じ酸化状態でありながら導電性のエメラルディン塩と絶縁性のエメラルディン塩基と呼ばれるの二つの形態を取りうる興味深い導電性高分子である (Fig. 1)⁸。電解重合や化学重合で初めに得られるのはエメラルディン塩であり、この状態では溶解性に乏しい。このエメラルディン塩をアンモニア水などのアルカリ性溶液で脱ドーブすることによりエメラルディン塩基が得られ、溶解性が向上する。例えば化学重合や電解重合により得られたエメラルディン塩基 (またはその一部) がジメチルスルホキシド (DMSO)、*N*-メチルピロリジノン (NMP)、テトラヒドロフラン (THF) などの溶媒に溶解すると報告されている⁹⁻¹¹。これらの例は重合法が異なるため生成したエメラルディン塩基の分子量が異なっていると思われるが、分子量に関する記載はない。一方、阿部らはペルオキシ二硫酸アンモニウムを酸化剤として重合したエメラルディン塩基の分子量を GPC により測定しており ($M_w=160,000$)、そのエメラルディン塩

Fig. 1 Structures of polyaniline treated with acid (emeraldine salt) and with base (emeraldine base).

基は NMP に対して 12 wt % の溶解度を有するが THF には溶解しないことを報告している¹²⁾。エメラルディン塩基状態のポリアニリンは絶縁性であり、成膜後にプロトン酸をドーピングすると導電状態に戻ることが知られている。しかし電解コンデンサへの応用を考えた場合、強酸による処理は酸化皮膜やアルミニウムなどの素地金属等を損傷する恐れがあるため好ましくない。

エメラルディン塩の状態では溶解性を向上させるには、アルキル基などの置換基をポリマー骨格に導入する方法が検討された。例えばポリ(2-アルキルアニリン)¹³⁻²⁰⁾、ポリ(2,5-ジアルコキシアニリン)²¹⁾、ポリ(2-アルコキシアニリン)²²⁻²⁶⁾、ポリ(2,5-ジアルコキシアニリン)²⁶⁾、ポリ(N-アルキルアニリン)²⁷⁻²⁸⁾などが合成されている。また酸性置換基であるスルホン基²⁹⁻³⁴⁾やカルボキシル基³⁵⁾、ホルホン基³⁶⁾を導入した自己ドーピング型ポリアニリンが知られている。しかしこれらのポリ(置換アニリン)類は電気伝導率が著しく低く、電解コンデンサの材料としては実用的でない。この電気伝導率の低下は大きな置換基によりポリアニリン鎖の平面性が損なわれるためと考えられている。

そこでアニリンモノマーに対して置換基導入を行わず、電気伝導率を損なわない程度に低分子量化できれば、溶解性の向上したポリアニリンが得られると考えられる。我々は重合時にポリアニリンの生長を停止する物質を少量添加することにより分子量を低下させ、溶解性の向上を検討した。本報ではこのような重合停止剤としてアニリンのアミノ基のパラ位に置換基を有する化合物に着目し、置換基がメチル基である

Fig. 2 Synthesis of low molecular weight polyaniline by polymerizing with *p*-substituted aniline, namely a) *p*-toluidine and b) sulfanilic acid, as a terminator.

カトルイジンおよびスルホン基であるスルファニル酸について比較検討した (Fig. 2)。初めにパラ置換アニリン類の影響について電気化学的な解析を行い、化学重合法により得られた低分子量ポリアニリンのキャラクタリゼーション、さらにキャスト法によるアルミ電解コンデンサの作製を試みた (Fig. 3)。

2 実験

2.1 電気化学的評価

アニリンは市販の試薬 (関東化学, 特級) を窒素気流下で減圧蒸留により精製して使用した。その他は特級の試薬をそのまま使用した。

サイクリックボルタメトリーおよび *in situ* 電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) 測定は 0.1 M (M ≡ mol · dm⁻³) のアニリンと 0.1 ~ 0.5 mM の *p*-トルイジンまたはスルファニル酸を溶解した 0.1 M 硫酸 + 0.4 M 硫酸ナトリウム水溶液中で行った (セイコー EG & G, model 263 および QCA 917)。AT-カット 9 MHz 水晶振動子上にスパッタした金 (面積 0.2 cm², 膜厚 *ca.* 300 nm) を作用極に、白金巻線を対極に、銀-塩化銀電極を参照極として使用した。掃引範囲 -0.2 V ~ +0.9 V, 掃引速度 100 mV s⁻¹ にて 50 サイクル行った。測定は全て室温、窒素雰囲気下で行った。

2.2 ポリアニリンの化学重合とキャラクタリゼーション

ポリアニリンの化学重合は過酸化水素-硫酸鉄(II)を酸化剤とする山本らの方法により行った³⁷⁾。アニリン 4.66 g (50.0 mmol) と 0.05-0.25 mmol の *p*-トルイジンまたはスルファニル酸を 0.5 M 硫酸水溶液 100 ml に溶解し、湯浴にて 30°C に保持した。続いて硫酸鉄(II)七水和物 13.9 g (50.0 mmol) を溶解し、10 分間攪拌した。攪拌下 30 % 過酸化水素水 2.83 g (25.0 mmol) を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、30°C でさらに 5 時間攪拌した。青黒色の沈殿物をガラスフィルタ

Fig. 3 Production process of aluminum electrolytic capacitor by use of casting procedure of the dissolved low molecular weight polyaniline.

ーで濾過し、水およびエタノールで洗浄した後、60℃で減圧乾燥を行った。ポリアニリンの収率は35～38%であった。得られたポリアニリンの構造はFT-IR (パーキン・エルマー, System 2000) でKBr錠剤法により確認した。

ポリアニリンの電気伝導率はプレスによりペレットを作製し、四短針法(共和理研, 705 RM)により室温で測定した。アンモニア水によりポリアニリンの脱ドーブを行った後、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC; 東ソー, HLC-8120)により平均分子量の測定を行った。分析温度は80℃, カラムはポリマー・ラボラトリーズ製PLゲルMIX-Dを、溶離液は10 mM 臭化リチウム NMP 溶液を、標準試料として単分散ポリスチレンを用いた。

2.3 アルミ電解コンデンサの作製とインピーダンス-周波数特性の測定

アルミニウムは純度99.99%, 厚さ0.1 mmのブレン箔(昭和アルミニウム)を10×10 mm²に枝付き形状にカットしたものをを用いた。アルミニウムの化成前処理としてアセトンで脱脂後、0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液に室温で10分間浸漬し、水、アセトンで洗浄、乾燥を行った。アルミニウムの化成処理は電流密度1 mA cm⁻²の定電流電解により化成電圧が75 Vに到達するまで行った。電解液は0.1 M アジピン酸アンモニウム(米山化学, コンデンサ用)水溶液, 直流安定化電源は菊水電子 PAD 500-2 Lを使用した。

ポリアニリン層の形成はポリアニリン NMP 溶液のキャストにより行った。化成したアルミニウム試料上にポリアニリン NMP 溶液を直接塗布後、減圧下、40℃での溶媒留去を行った。キャストしたポリアニリンの総重量が約15 mg cm⁻²になるまでこの操作を繰り返した。ポリアニリン層形成後、コロイダルカーボンおよび銀ペーストを塗布して陰極リードを取り出し、アルミ電解コンデンサを作製した。

電解コンデンサのインピーダンス-周波数特性はインピーダンス/ゲイン-フェーズアナライザー(ヒューレット・パッカード, 4194 A)により測定した。測定結果をボード線図に示し、等価直列抵抗(ESR)を求めた。

3 結果および考察

3.1 パラ置換アニリン存在下での電気化学的な解析

重合浴中にパラ置換アニリン類を添加したとしても、どれだけ有効な重合停止剤となるかは予測できない。そこでまず電気化学的な測定により、パラ置換アニリン類がアニリンの重合反応に及ぼす影響を調べた。

パラ置換アニリン類としては置換基がメチル基である *p*-トルイジンとスルホン基であるスルファニル酸を比較検討した。これらの酸化電位をボルタンメトリーにより測定した結果、アニリンの酸化電位は約+0.8 V (vs. Ag/AgCl) であるのに対して、パラトルイジンは約+0.7 V, スルファニル酸は約+0.9 Vであった。パラ位の置換基によりそれぞれ電子供与、電子吸引の影響を受けるためと考えられる。またパラ置換アニリン単独では掃引を繰り返しても電気化学活性な膜は得られなかった。*p*-トルイジンに関しては電解によりオルト位でカップリングしたポリマーが得られたという報告があるが、同定はなされていない³⁸⁾。

Fig. 4 a) Cyclic voltammograms and b) the plot of frequency shift (Δf) versus charge density (Q) during the electrodeposition in 0.1 M aniline + 0.1 mM *p*-toluidine in 0.1 M H₂SO₄-0.4 M Na₂SO₄ at 100 mV s⁻¹.

Fig. 4 a)にアニリンと *p*-トルイジンのモル比が1000:1のサイクリックボルタモグラムの(CV)を、Fig. 4 b)にその際QCMにより同時に測定した通電荷量(Q)に対する共振周波数の変化(Δf)を示す。CVで現れた+0.2 Vおよび+0.6 Vのレドックス対はポリアニリンの可逆な酸化還元反応由来のものであり³⁹⁻⁴⁰⁾、電気化学活性なポリアニリンの成長が確認された。このことはQCMの測定結果からもまた裏付けられる。通電量が増加するにつれて共振周波数は振動を伴いながら直線的に低下した。これは電気化学量論的にポリアニリンの電析が進行していることを意味する。すなわち共振周波数変化 Δf は電極の質量変化 Δm に比例すると考えると、マクロな低下はポリアニリンの電析を、それに伴う周波数の微小な振動はドーパントアニオンであるSO₄²⁻のドーブ/脱ドーブに伴う質量変化を現している。*p*-トルイジンの代わりにスルファニル酸を用いた場合も同様の傾向が認められた(Fig. 5 aおよびFig. 5 b)。

Fig. 6にアニリンとパラ置換アニリンのモル比を1000:0から1000:5まで変化させたときの電析効率 η と第一酸化ピーク電流 i_{pa} を示す。パラ置換アニリンが *p*-トルイジン、スルファニル酸いずれの場合もその含有量の増加に伴い、 η および i_{pa} ともに減少する傾向を示した。これはパラ置換アニリンとの反応によって生長が停止した比較的低分子量で析出しにくいポリアニリンが生成しているためと考えられる。また同一添加量でパラ置換アニリンの種類を比較すると、*p*-トルイジンの方がスルファニル酸より η , i_{pa} ともにより大きな減少を示した。これは *p*-トルイジンの酸化電位がより低いためポリアニリンの生長末端と反応し易く、低分子量体を多く生成したと考えられる。

Fig. 5 a) Cyclic voltammograms and b) the plot of frequency shift (Δf) versus charge density (Q) during the electrodeposition in 0.1 M aniline + 0.1 mM sulfanilic acid in 0.1 M H_2SO_4 - 0.4 M Na_2SO_4 at 100 mV s^{-1} .

Fig. 6 Deposition efficiency (η) and the anodic peak current (i_{pa}) at +0.3 V (50th cycle) as a function of the molar ratio of a) p -toluidine / aniline and b) sulfanilic acid / aniline.

3.2 ポリアニリンのキャラクタリゼーション

Fig. 7 に化学重合により得られたポリアニリンの FT-IR スペクトルを示す。重合時のアニリンとパラ置換アニリンのモル比が 1000:0 (Fig. 7 a) の場合と 1000:5 (Fig. 7 b, 7 c) の場合いずれもポリアニリンのベンゼノイド (1500 cm^{-1}) お

Fig. 7 FT-IR spectra for the polyanilines polymerized with a) no terminator, b) p -toluidine, and c) sulfanilic acid. The molar ratio of the p -substituted anilines / aniline = 0.005.

よびキノイド構造 (1590 cm^{-1}) に由来する吸収が観察された。従ってパラ置換アニリンの存在下で重合したポリアニリンも、従来からよく知られた head-to-tail で結合した構造であると考えられる。これら三種類のポリアニリンのスペクトルを比較してみるとすると、 p -トルイジンの存在下で合成されたポリアニリン Fig. 7 b) において 750 cm^{-1} および 695 cm^{-1} の吸収の強度が比較的大きいことがわかる。Feng らはアニリンの四量体および 16 量体を合成し、その IR スペクトルをポリマーを含めて比較している⁴¹⁾。この報告によると、重合度が大きくなるにつれてこの二つの IR 吸収強度が明らかに低下している。従って酸化電位が低く反応性に富んだ p -トルイジン添加系においては得られたポリアニリンは、より多くの低分子量体を含んでいることが示唆される。

Fig. 8 にパラ置換アニリン存在下で化学重合により得られたポリアニリンの電気伝導率 σ と NMP に対する溶解性を示す。アニリンとパラ置換アニリンのモル比を 1000:0 から 1000:5 まで変化させた。パラ置換アニリンの増加に伴い、 σ は低下し、溶解性は約 1.7 倍に向上した。スルファニル酸を用いた場合、電気伝導率の低下が小さいにもかかわらず、溶解性の向上は p -トルイジンと同等であった。

Fig. 9 に GPC により測定した Fig. 8 と同じ試料の化学重合ポリアニリンの数平均分子量 M_n および分子量分布の広がりを表す M_w/M_n を示す。数平均分子量はパラ置換アニリンを含まない通常の系では $M_n = 6,600$ であるが、アニリンとパラ置換アニリンのモル比を 1000:5 まで増加させた場合、 p -トルイジンの場合で 64 % まで低下 ($M_n = 4,200$)、スルファニル酸の場合で 79 % まで低下していた ($M_n = 5,200$)。 M_w/M_n は p -トルイジンでは顕著な変化は認められなかったが、スルファニル酸では 5.7 まで上昇した。これはスルファ

Fig. 8 Electrolytic conductivity (σ) and the solubility of polyaniline in 1 ml of N-methylpyrrolidone (NMP) as a function of the molar ratio of a) *p*-toluidine / aniline and b) sulfanilic acid / aniline.

Fig. 9 Number average molecular weight (M_n) and dispersion (M_w/M_n) of the polyaniline as a function of the molar ratio of a) *p*-toluidine / aniline and b) sulfanilic acid / aniline.

ニル酸存在下で生成したポリアニリンの方がより高分子量のポリマーを含んでいるためであると考えられ、これが電気伝導率の低下を抑制していると考えられる。

Fig. 10 にポリアニリン (エメラルディン塩) をキャストすることにより作製したアルミ固体電解コンデンサのボード線図を示した。ポリアニリン重合時のアニリンとパラ置換アニリンのモル比は 1000:1 である。パラ置換アニリンを含まず

Fig. 10 Bode plots for various aluminum capacitors fabricated by casting the dissolved low molecular weight polyaniline. a) polyaniline, b) polyaniline polymerized with *p*-toluidine and, c) polyaniline polymerized with sulfanilic acid (the molar ratio of *p*-substituted aniline / aniline=0.001).

に重合した Fig. 10 a の場合、インピーダンスは低周波数領域では直線的に減少しているが、 10^4 Hz 付近から上にそれており高い ESR 値を示した。これはキャスト後のポリアニリンの成膜性が悪く、均一な導電層が形成されていないことを示唆している。一方 *p*-トルイジン共存下で重合した Fig. 10 b の場合、インピーダンス-周波数曲線は 10^6 Hz 付近まで直線的に減少した後、共振周波数 (1.3×10^7 Hz) 付近で鋭く変化し、最も小さい ESR 値 (1.4Ω) を示した。またスルファニル酸共存下で重合した Fig. 10 c の場合も ESR 値はやや高いものの良好であった。作製したいくつかのコンデンサの静電容量を測定するとばらつきがあり、現在キャスト条件の改善を検討中であるが、可溶性ポリアニリンを用いる本法の有効性は確認できた。著者らはポリマーの溶解度が向上したことにより、キャスト成膜後のポリマーの均一性に顕著に影響したのではないかと考えている。今後、キャスト膜自体の性質

(電気伝導率, モルフォロジーなど)と得られる電解コンデンサの特性の関係についても調査していきたい。

4 結 論

重合時に *p*-トルイジン, スルファニル酸などのパラ置換アニリン類をアニリンに対して 1000:5 までのモル比で添加することにより, 低分子量のポリアニリンが得られた。このポリアニリンはエメラルディン塩の状態(ドーブ状態)で NMP に対して高い溶解性を示した (250 mg ml⁻¹)。この低分子量ポリアニリンを用いてキャスト法によりアルミ固体電解コンデンサを作製したところ, 優れたインピーダンス周波数特性が得られた。

謝 辞

本研究の一部は文部省科学研究費 A (No.10131219) および基盤研究 C (No.09650744) の援助を受けて実施された。記して謝意を表する。

文 献

- 1) 江崎 忠, 丹羽信一, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **58**, 794 (1990).
- 2) 伊佐 功, 渋谷盛興, 島田 博, 丸山敏朗, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **58**, 604 (1990).
- 3) Y. Kudoh, S. Tsuchiya, T. Kojima, M. Fukuyama, and S. Yoshimura, *Synth. Met.*, **41-43**, 1133 (1991).
- 4) 工藤康夫, 表面技術, **43**, 562 (1992).
- 5) 工藤康夫, 福山正雄, 小島利邦, 七井識成, 吉村 進, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **61**, 240 (1993).
- 6) L. H. M. Krings, E. E. Havinga, J. J. T. M. Donkers, and F. T. A. Vork, *Synth. Met.*, **54**, 453 (1993).
- 7) Y. Kudoh, M. Fukuyama, and S. Yoshimura, *Synth. Met.*, **66**, 157 (1994).
- 8) A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Haung, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, W. Q. Wu, and S. I. Yaniger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 173 (1985).
- 9) M. Angelopoulos, A. Ray, and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **21**, 21 (1987).
- 10) J. Tang, X. Jing, B. Wang, and F. Wang, *Synth. Met.*, **24**, 231 (1988).
- 11) R. Z. Jiang and S. J. Dong, *Synth. Met.*, **24**, 255 (1988).
- 12) 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.
- 13) Y. Wei, W. W. Focke, G. E. Wnek, A. Ray, and A. G. MacDiarmid, *Macromolecules*, **23**, 758 (1990).
- 14) M. Leclerc, J. Guay, and L. H. Dao, *Macromolecules*, **22**, 649 (1989).
- 15) G. Bidan, E. M. Genies, and J. F. Penneau, *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 59 (1989).
- 16) L. Wang, X. Jing, and F. Wang, *Synth. Met.*, **29**, E363 (1989).
- 17) Y. Wei, R. Hariharan, and S. A. Patel, *Macromolecules*, **23**, 758 (1990).
- 18) M. Leclerc, *J. Electroanal. Chem.*, **296**, 93 (1990).
- 19) E. M. Genies and P. Noel, *J. Electroanal. Chem.*, **310**, 89 (1991).
- 20) S. K. Dhawan and D. C. Trivedi, *Synth. Met.*, **60**, 60 (1993).
- 21) P. Snauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga, and J. J. Verbist, *Synth. Met.*, **21**, 181 (1987).
- 22) D. Macinnes, Jr. and B. L. Funt, *Synth. Met.*, **25**, 235 (1988).
- 23) J. C. Lacroix, P. Garcia, J. P. Audiere, R. Clementand, and O. Khan, *Synth. Met.*, **44**, 117 (1991).
- 24) M. C. Gupta and S. S. Umare, *Macromolecules*, **25**, 138 (1992).
- 25) S. K. Dhawan and D. C. Trivedi, *Synth. Met.*, **60**, 67 (1993).
- 26) S. V. Mello, J. H. C. Mattoso, J. R. Santos, Jr., D. Gonçalves, R. M. Faria, and O. N. Oliveira, Jr., *Electrochimica Acta*, **40**, 1851 (1995).
- 27) G. Zotti, N. Comisso, G. D'Aprano, and M. Leclerc, *Adv. Mater.*, **4**, 749 (1992).
- 28) T. Ohsaka, T. Okajima, and N. Oyama, *J. Electroanal. Chem.*, **200**, 159 (1986).
- 29) S. K. Monohar, A. G. MacDiarmid, K. R. Cromack, G. M. Ginder, and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **29**, E349 (1989).
- 30) J. Y. Bergeron, J. W. Chevalier, and L. H. Dao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 180.
- 31) J. Yue and A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2800 (1990).
- 32) C. DeArmitt, S. P. Armes, J. Winter, F. A. Uribe, S. Gottesfeld, and C. Mombourquette, *Polymer*, **34**, 158 (1993).
- 33) S. A. Chen and G. W. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7939 (1994).
- 34) M. T. Nguyen, P. Kasai, J. L. Miller, and A. F. Diaz, *Macromolecules*, **27**, 3625 (1994).
- 35) H. S. O. Chan, S. C. Ng, W. S. Sim, T. L. Tan, and B. T. G. Tan, *Macromolecules*, **25**, 6029 (1992).
- 36) H. S. O. Chan, P. H. H. Ho, S. C. Ng, B. T. G. Tan, and K. L. Tan, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8517 (1995).
- 37) D. K. Moon, K. Osakada, T. Maruyama, and T. Yamamoto, *Makromol. Chem.*, **193**, 1723 (1992).
- 38) A. Thyssen, A. Hochfeld, R. Kessel, A. Meyer, and J. W. Schulze, *Synth. Met.*, **29**, E357 (1989).
- 39) S. H. Glarum and J. H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 142 (1987).
- 40) D. E. Stilwell and S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2254 (1988).
- 41) J. Feng, W. Zhang, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *ANTEC*, 1373 (1997).