導電性高分子上に形成されたデンドライトの
フラクタルパターン

正 員 藤 井 雅 治 (愛媛大)

正 員 有 井 清 益 (愛媛大)

正 員 吉 野 勝 美 (大阪大)

Fractal Pattern of Dendrite on Conducting Polymer

Masaharu Fujii, Member, Kiyomitsu Arai, Member (Ehime University), Katsumi Yoshino,
Member (Osaka University)

キーワード：導電性高分子，ポリピロール，デンドライト，フラクタル，DLA

共役係の長い導電性高分子はドーブ・脱ドーブにより導電率のみならず，光学的，磁氣的性質が急激に変化するため基礎的・応用的に研究されてきた⁽¹⁾。これらの物理特性の変化はソリトン，ポーラロン，バイポーラロンなどの概念を導入することにより説明されるようになった。応用的には二次電池，光スイッチ，光記憶素子などが研究されて，その一部は既に商品化されるようになってきた。また，ゲルの性質や重合条件によりフラクタル成長を示すものなど新しい性質も見いだされてきている⁽²⁾⁽³⁾。

導電性高分子を用いた二次電池の場合，充放電（ドーブ・脱ドーブ）を繰返すとき，デンドライトが成長し電池寿命に大きな影響を与える。これは，デンドライトが電極表面から対向電極に向かって電解溶液中を進展し，電極間を短絡してしまうためである。他の導電性高分子を応用した素子の多くもドーブ・脱ドーブを繰返すものであり，デンドライトの成長が問題となっている。著者らは，ドーブ・脱ドーブの過程で生じるポリピロールの表面形態の変化を調べているとき，電解液中でなく，ポリピロール表面上にデンドライトが形成されていることを見いだした。また，このパターンのフラクタル性についても調べたので報告する。

ポリピロールを平行平板電極（ $1 \times 3 \text{ cm}^2$ ，電極間 1 cm ）を用いて電解重合した。重合液は 0.1 M のモノマ，電解質として 5 mM の p-トルエンスルホン酸塩，溶媒としてアセトニトリル + $1\% \text{ H}_2\text{O}$ からなり，陽極，陰極としてそれぞれ ITO ガラス，ニッケル (Ni) を使用した。電極を重合液中に 2 cm 入れ，直流

3 V を印加して重合した。重合後，強制脱ドーブするために逆電圧として -3 V を印加した。得られた導電性高分子の表面を走査形電子顕微鏡 (scanning electron microscope; SEM) を用いて観測した。パターンのフラクタル性を調べるため，表面パターンをスキャナを用いてコンピュータに取り込み，その自己相関関数を求めた。パターンの自己相関関数 $C(r)$ が $C(r) \sim r^{-A}$ で表されるときパターンはフラクタルであり，フラクタル次元 D は $D = d - A$ で与えられる。ここで， d は空間次元で，いまの場合 2 である⁽⁴⁾。

図 1 にポリピロールの SEM 写真を示す。(a) 図ではデンドライトが島状に 2 個見られる。このパターンはコンピュータシミュレーションで得られる「拡散に支配された凝集体 (diffusion-limited aggregation; DLA)」⁽⁵⁾ に似ている。広がりの中心部はロッド状に盛り上がり，中心から離れた枝は平面状で少し幅をもっているのがわかる。(b) 図では池のように析出したものから樹枝状のものが進展しているのが見られる。この枝は盛り上がり部はなく初めから平面状である。これらの析出物は一般に知られているようなデンドライトとは異なり，電解液中に突起していない。析出物は対向電極から溶出した Ni であると考えられる。また条件は異なるが，電析の実験で Ni がこのようなパターンを示す報告もある⁽⁶⁾。

各パターンについてフラクタル次元を調べた。(a) 図のパターンの自己相関関数を図 2 に示す。自己相関関数は図中矢印間で直線性を示しパターンがフラクタルであることがわかる。この場合フラクタル次元は

(a)

100μm

(b)

500μm

図 1 ポリピロール表面の SEM 写真
Fig. 1. SEM photographs of surface of polypyrrole.

図 2 図 1(a) の自己相関関数
Fig. 2. Self-correlation function.

1.81 で DLA の値 $5/3$ より大きい。他の島状のパターンも同様な結果が得られた。

脱ドーブ過程を考慮することにより、次のような生成機構が考えられる。逆バイアスにより溶出した Ni イオンは導電性高分子表面上に引付けられ、面上を熱運動しながら、析出してくる。しかし、脱ドーブが導電性高分子全体で一様に起きるわけでないで、脱ドーブがまだ十分に起きていない電位の高い所に Ni が最初に析出する。析出した Ni が種になり、表面を移動している他の Ni はこの種に接すると析出する。この過程を繰返すことにより樹枝状の凝集体が形成され

る。導電性高分子の脱ドーブ状態により種は複数個であったり、あるいは池状であったりすると考えられる。
(平成 3 年 6 月 27 日受付)

文 献

- (1) 吉野：電子・光機能性高分子（平元）講談社
- (2) K. Yoshino, et al.: "Novel Doping Effect of Conducting Polymer Gel", *Japan. J. Appl. Phys.*, **28**, L628 (1989)
- (3) 藤井・吉野：「電解重合法によるポリピロールのトリ成長とフラクタル解析」, *電学論 A*, **108A**, 172 (昭 63)
- (4) M. Fujii, et al.: "Electrochemical growth of poly-(3-dodecylthiophene) and its interpretation as a fractal", *J. Phys.: Condens. Mat.*, **2**, 6109 (1990)
- (5) T. A. Witten, et al.: "Diffusion-Limited Aggregation, A Kinetic Critical Phenomenon", *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1400 (1981)
- (6) S. Tajima, et al.: "Electrocrystallization of Ni, Co and Fe Dendrites from Aqueous Solutions", *Electrochim. Acta*, **13**, 1845 (1968)

藤 井 雅 治 (正員)

昭和 29 年 12 月 23 日生。54 年 3 月広島大学大学院工学研究科博士課程前期修了。同年愛媛大学工学部電気工学科助手。導電性高分子およびフラクタル解析などの研究に従事。

有 井 清 益 (正員)

昭和 12 年 9 月 28 日生。44 年 3 月大阪大学大学院工学研究科博士課程修了。59 年愛媛大学工学部電気工学科教授。工学博士。主として、固体および液体誘電体の高電界電導と破壊に関する研究、電界分布の光学的測定、放電路のフラクタル解析などの研究に従事。平成元年度電気学会四国支部長。

吉 野 勝 美 (正員)

昭和 16 年 12 月 10 日生。44 年 3 月大阪大学大学院工学研究科博士課程修了。63 年大阪大学工学部電子工学科教授。工学博士。主として、導電性高分子、光機能性高分子、強誘電性液晶などの有機機能材料、絶縁性高分子、液体などの絶縁材料および極低温絶縁に関する研究に従事。59 年応用物理学会賞（論文賞）受賞。平成 2 年大阪科学賞受賞。