総 説

界面活性剤を用いた導電性
高分子の構造制御

直井 勝彦・末松 俊造・島田 晶弘

東京農工大学工学部 応用分子化学科

(〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16)

Structural Control of Conducting Polymers
Using Surfactant Micelles

Katsuhiko NAOI, Shunzo SUEMATSU and Akihiro SHIMADA

Department of Applied Chemistry, Tokyo University of A&T.

(2-24-16, Naka-cho, Koganei-shi, Tokyo 184-8588)

Abstract: The roles of surfactant in polymerization of the conducting polymers and surfactant-introduced conducting polymers were examined. Particular attention was directed to our research on electrochemical reactions of polymers and feasibility as energy storage materials. Monomers of conducting polymer dissolve in the hydrophobic domain of surfactant micelles in aqueous solution and surfactant bilayers on a substrate. Surfactant hydrophilic-hydrophobic characterization makes possible structural control of electrodeposited polymer film. Polypyrrole film, a conducting polymer, with perpendicular orientation and high ion diffusivity, is formed by electropolymerization in the presence of micelles. This film can be electropolymerized even on a substrate of non-noble metal having low electronic conductivity, using an anionic surfactant. The simultaneous formation of two-layers consisting of oxide film with a high dielectric constant and polypyrrole film on valve metals such as aluminum is discussed.

Key words: conducting polymer, surfactant, structural control, simultaneous formation, aluminum

1 はじめに

アニオン性界面活性剤のミセルや二分子層内の疎水場には導電性高分子のモノマーを高濃度に濃縮することができ、界面活性剤の親水疎水相互作用により高分子膜の構造制御が可能である。導電性高分子の一つであるポリピロール膜はミセルを形成した界面活性剤の存在下で電解重合するとイオン拡散性の高い、垂直配向性を持つ膜が形成される。さらに興味深い現象としてはアニオン性界面活性剤を用いることで、低い電子伝導性を持つ非貴金属の基板上においても電解重合ができるという点であ

る。例えばアルミニウム等の弁金属では、高い誘電率を持つ酸化膜と導電性高分子との同時生成が可能となる。

本稿では導電性高分子の重合過程における界面活性剤の効果および界面活性剤を取り込んだ導電性高分子について述べる。特に電気化学的な現象およびエネルギー貯蔵デバイス材料に関する、著者らの研究成果を中心に解説する。

2 導電性高分子

π 共役系導電性高分子 (導電性高分子) とは高分子鎖内を自由に移動できる π 電子を持ち、 π 電子が酸化還元 (レドックス) できる高分子材料である。この π 電子のレドックスにより電荷 (エネルギー) を貯蔵・放出

連絡者: 直井勝彦

できるため、電池やキャパシタなどのエネルギー貯蔵デバイス材料として研究、開発が進められている。エネルギー貯蔵デバイス材料として提案されている代表的な導電性高分子には、複素環ポリマーであるポリピロールやポリチオフェン、イオン性ポリマーであるポリアニリンなどがある。導電性高分子を重合する手法としては、酸化(還元)剤を用いる化学重合と、電極上において電位あるいは電流を制御することにより酸化(還元)させる電解重合法がある。著者らはこれらの導電性高分子を作製する手法として電解重合を用いることが多い。

3 導電性高分子膜の電解重合

電解重合法では電極が酸化(還元)剤としての役割を果たすため、それらの混入がなく純度が高い導電性高分子が電極上に直接、膜として作製できる。一般的に電解重合法で作成された膜は電子伝導性やレドックス活性が高いものとなる。また、通電荷量、重合電位、電流密度など電気化学的なパラメータを制御することにより、生成する高分子の量(膜厚)を容易に制御できる。水溶液中でのポリピロール膜の電解酸化重合を例にとり、導電性高分子の重合過程および生成した膜の電子状態について考えてみる(Fig. 1)。

3.1 電解重合機構

ピロールモノマーと適当な支持電解質を含む電解水溶液中において電極に、ある電位(0.6~0.8 V vs. Ag/AgCl)を印加すると、電極近傍でピロールモノマーから1電子が引き抜かれ(酸化され)ピロールラジカルカチオンが生じる(Fig. 1 (1))。ここで生じたピロールラジカル同士がカップリング(Fig. 1 (2))、脱プロトン反応を経てダイマーが生成する(Fig. 1 (3))。生成したダイマーはさらに電極から電子を引き抜かれラジカルとなり、これらがカップリングする(Fig. 1 (4)~(6))。この反応を繰り返すことで高分子化する(Fig. 1 (7))。

3.2 電子の非局在化

得られたポリピロールはピロールモノマーよりも酸化電位が低く酸化しやすい。そのため重合と同時に生成した高分子鎖の酸化が起き正電荷を帯びる。この正電荷の濃度により酸化状態が決まる。一般的に導電性高分子はいくつかの酸化状態を持つ。低い酸化状態ではポーラロンと呼ばれるラジカルカチオン種が存在し、高い酸化状態ではバイポーラロンと呼ばれる2個の電荷が空間的に束縛された対イオンが存在する。最酸化状態では3分子のモノマーユニット当たり1つの正電荷を持ち、 π 電子の非局在化により導電性が発現する¹⁾。

3.3 イオンのドーピング

ポリピロール鎖の酸化により帯電した正電荷を補償するために、溶液中のアニオンが取り込まれる(Fig. 1 (8))。このようなアニオン(イオン)の取り込みをドーピングと言い、取り込まれるイオンをドーパントと言う。ドーパントの量は酸化状態によって変化し、最酸化状態ではバイポーラロンの電荷に対応して、3個のモノマーユニットあたり1分子のアニオンがドーピングされる²⁾。電解重合時に取り込まれるドーパントアニオンは導電性高分子膜と複合化し、膜の一部を構成する。そのためドーパントの分子サイズ³⁾、求核性⁴⁾、酸塩基性(酸解離定数: pK_a)^{5), 6)}、レドックス活性^{7), 8)}が、導電性高分子膜の電子伝導性⁹⁾、熱的安定性¹⁰⁾、結晶性¹¹⁾、レドックスに伴うイオンの動的挙動^{12), 13)}などの膜の特性を決定する最も大きな要因となる。

4 ドーパント

ドーパントとなりうるアニオンは酸塩基性で決まる。例えば酸性度が大きい、つまり酸解離定数である pK_a が小さいアニオン($pK_a < 0$)を用いた場合、アニオンの電子密度が大きいため導電性高分子の π 電子との相互作用が強くなる。したがって電子伝導性の高い導電性

Fig. 1 Electropolymerization Process of Polypyrrole.

高分子が得られる。酸性度の高いアニオンとして Fig. 2 (a) に示すような無機アニオンや、有機アニオンでは Fig. 2 (b)～(d) に示すようなアルキル鎖や芳香環を持つスルホン酸アニオンが挙げられる。

分子サイズの小さい無機アニオンや、アルキル鎖の短いスルホン酸アニオンなどは、酸化状態（正電荷を帯びた状態）においてポリピロール膜内にドーブされ、還元時において膜の電荷が中性になると膜内から放出（脱ドーブ）される。逆に中性状態のポリピロールを酸化すると溶液中のアニオンがドーブされるといったアニオン交換が優先的になる。これに対して長鎖アルキル基を有するアニオン^{14),15)}や、かさ高いアニオン^{16),17)}、などアニオンサイズの大きいものを電解重合時にドーブした膜では、取り込まれたドーパントが膜内に物理的にトラップされる。その結果、カチオンが溶液からドーブ・脱ドーブされる。このように重合時にドーブされるアニオンサイズが大きくなるに従い、カチオン交換が優先的になる。

Fig. 2 Structures of Representative Dopants. (a) inorganic anions, (b) alkylsulfonate anions, (c) multi-sulfonate anions, and (d) polyanions.

したがって非常に大きな分子サイズを持つポリビニルスルホン酸などのポリアニオン^{18),19)} (Fig. 2 (b)) がドーブされた膜ではほぼカチオン交換のみが起こる。

5 界面活性剤を用いたポリピロール膜

分子サイズの大きいドーパントはドーブ・脱ドーブ過程においても脱離せず、導電性高分子の一部として構成される。そのため導電性高分子の特性に大きな影響を与える。アニオン性界面活性剤の場合、重合時にミセルという見かけ上巨大分子の状態で取り込まれるものもあるため、得られた高分子体は界面活性剤分子の影響を多大に受ける。また界面活性剤特有の動的会合平衡が電解重合膜に特異な形態を与える。

例えば臨界ミセル濃度 (CMC) 以上のアニオン性界面活性剤の存在下でポリピロールを電解重合すると、ミセルの会合平衡により、無機アニオンをドーパントを用いた場合には見られない垂直配向性の構造をとる。さらに重合量が増加すると Fig. 3 に示すような柱状構造が形成される²⁰⁾。界面活性剤を用いたポリピロール膜の重合過程について、アニオン性界面活性剤の一つである *n*-ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBS) アニオンを例にとり以下に述べる。

5.1 電解重合時のミセル効果

界面活性剤濃度が CMC (SDBS の CMC は 0.0012 M) 以上では Fig. 4 に示すような単分子活性剤/ミセル/二分子層の動的会合平衡状態にある。このとき疎水性であるモノマー分子はミセルや二分子膜内部の疎水場に高濃度に濃縮される。電解重合を開始すると Fig. 5 (a) に示すように電極が正電荷を帯びるため内部に疎水場を持つ二分子層が形成される。ピロールの重合初期では、ポリピロールが層内の疎水場に沿って二次元方向に優先

Fig. 3 SEM Image of Polypyrrole Film Doped with Surfactant (DBS) Anion.

Fig. 4 Kinetic Equilibrium of Surfactant Molecules in Solution with Pyrrole Monomers.

的に成長すると考えられる (Fig. 5 (b))。

重合を続けると、電極上の二分子膜の DBS アニオンがドーパントとして高分子膜内に取り込まれ、活性剤の会合平衡が崩れる。この平衡を修復するためにミセルが二分子膜内に取り込まれると考えられる。このような動的会合平衡の修復により電極上での二分子膜が維持される。そのため高濃度のモノマーやドーパントが電極近傍に常に存在することになり、ポリピロールの核成長が優先的になる (Fig. 5 (c), (d))。その結果, Fig. 3 の SEM 像に示すように柱状の構造を形成すると考えられている。

5.2 イオン拡散性の向上

このようなマイクロメートルオーダーレベルで柱状に配向した構造により、高いイオン拡散性を示すことがわかった。その拡散係数は $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と、過塩素酸アニオンをドーパした膜 (拡散係数が約 $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) に比べ約 2 桁高い値を示す。この優れたイオン拡散性を持つポリピロール膜に対し、著者らは二次電池や、さらにパワー密度を必要とする電気化学キャパシタと呼ばれるエネルギー貯蔵デバイスの活物質としての可能性を示している。

ポリピロールなどの導電性高分子をエネルギー貯蔵デバイス材料として用いる場合、出力密度を犠牲にせずに容量を向上させなければならない。そのためには厚膜化した場合でも、膜が高いイオン拡散性を維持できるように膜の構造を制御する必要がある。界面活性剤を用いたポリピロール膜は柱状構造により、厚膜化しても高いイオン拡散性を維持できると考えられる。そのため急速充放電時においても大容量のエネルギーの貯蔵・放出が可能となり、高い出力密度を持つエネルギー貯蔵デバイス

の構築が期待できる。

5.3 熱的、化学的安定性の向上

界面活性剤アニオンをドーパントとしたポリピロールに関する熱的、化学的安定性について、化学重合したポリピロールが検討されている。例えば DBS アニオン、アルキルナフタレンスルホン酸 (ANS) アニオン、あるいはアルキルスルホン酸 (AS) アニオンなどのアニオン性界面活性剤をドーパントとした場合、重合速度や重合効率が向上する²¹⁾。また耐熱性に対しては、125 °C の高温空气中でポリピロールを 1000 時間放置した場合においても $10^{-1} \sim 10^0 \text{ S cm}^{-1}$ と高い電導度が維持でき、界面活性剤の導入により熱的安定性が飛躍的に向上することが報告されている^{22), 23)}。この高い熱的安定性は界面活性剤の効果によるポリピロールの重合度の増加や、導入した界面活性剤が物理的にトラップされるため、ドーパントが脱離しにくいためであると考えられる。

6 アルミニウム電極上への酸化アルミニウム/ポリピロール膜の同時生成

アルミニウムをリン酸やホウ酸塩等の無機酸塩あるいはアジピン酸アンモニウム等の有機酸塩を電解質とした中性の水溶液中で陽極酸化すると、バリアー型酸化アルミニウムが形成されることが知られている。このタイプの酸化アルミニウムは高い電気絶縁性をもち、誘電率も比較的高いためこれを誘電体としたアルミ電解コンデンサが電子部品として広く使用されている。この酸化皮膜は有機系電解質ではアジピン酸アンモニウム (pK_{a1} : 4.26, pK_{a2} : 5.03) のようなジカルボン酸塩を使用した場合にのみ生成することがわかっているが、筆者らは *n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のスルホン

Fig. 5 Schematic Illustrations for the Mechanism of Electropolymerization for Polypyrrole Film Doped with Surfactant Anion.

酸系界面活性剤を電解質とした水溶液中でも、陽極酸化により同じタイプの酸化皮膜が形成されることを確認している。さらにこの溶液にピロールモノマーを加えて同様に陽極酸化することにより、絶縁性のバリアー型酸化アルミニウムと導電性高分子であるポリピロールの二層膜がアルミニウム上に電気化学的に同時に形成することを見出している^{(24), (25)}。

同時生成では酸化アルミニウムの生成反応（アルミニウムのイオン化と水との反応による酸化物の生成）とポリピロールの生成反応（ピロールモノマーの酸化による重合反応）が同時に起こる。アルミニウムの標準電極電位（ $\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$ ）は -1.66 V vs. SHE でありピロールの酸化電位は約 $+0.9 \text{ V vs. SHE}$ であるので、熱力学的には酸化アルミニウムの生成の方が圧倒的に有利である。つまりアルミニウム電極上でポリピロールの電解重合を行なうと、酸化皮膜の形成が重合よりも優先的に起こるため、酸化皮膜で電極が被覆され、重合が連続的に

進行しないはずである。

しかしながら、著者らはピロールモノマーと様々なアルキルスルホン酸ナトリウムを含む溶液中で、アルミニウム電極上へのポリピロールの電解重合を検討した結果、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) やドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) を支持電解質に用いた時のみ酸化アルミニウム/ポリピロールの二層膜が同時生成することを確認した。特に CMC 以上で SDBS を用いた場合では電極全体をポリピロール膜が被覆し、その膜は高い電気活性を示した。FT-IR 測定の結果、同時生成によるポリピロール膜は金電極上に生成した膜と同一な構造をもつことがわかった。粗面化された Al 電極上の同時生成膜の断面 SEM 像 (Fig. 6) より、ポリピロール膜は電極表面を均一に覆い、電極との界面の細孔内にまで形成されていることが観察できる。

熱力学的には非常に困難であるにもかかわらず、界面活性剤の効果により同時生成が可能となることから、著者らは以下に示す生成の機構を提案している。5 で述べたように界面活性剤アニオン濃度が CMC 以上において、溶液中ではミセル、電極表面では二分子層が形成さ

Fig. 6 SEM Images of PPy Film (2.0 C cm^{-2}) on Al Etched Foil Electropolymerized in $0.1 \text{ M Py} + 0.1 \text{ M SDBS}$ Aqueous Solution.

れており、ピロールは界面活性剤により形成された疎水場内に濃縮された状態で存在すると考えられる。電解初期に生成する酸化アルミニウム層は均一ではなく、多数の欠陥部分（クラック）を含んでいると考えられる。Fig. 7に示すように、この欠陥部分にDBSアニオン分子と濃縮されたピロールモノマーが入り込み、クラック内でポリピロールの核が形成される。この核が導電パスとして作用することにより酸化皮膜上にポリピロールが生成する (Fig. 8 (a))。また電極表面のポリピロールの核同士も導電経路となり、疎水場が保たれることにより濃縮されたピロールモノマーの供給が継続され、電極面を被覆するようにポリピロールの膜が二次元的に成長する。さらに酸化皮膜/ポリピロール膜はいずれも半導体であるため、それぞれの内部においてp-n（酸化皮膜）/p-n（ポリピロール）接合を形成し、陽極酸化では順方向での電流が流れ、酸化アルミニウムとポリピロールの生成反応が同時に起こることも考えられ、導電パス以外の電流供給による生成も考慮する必要がある。導電パスを形成していたポリピロールは過電圧による過酸化や局所的な発熱により最終的には絶縁化し (Fig. 8 (b))、これによりクラック部分は酸化皮膜の成長により修復されると考えられる。

アルミ電解コンデンサは一般に有機溶媒系の電解液を陰極として使用しているため、それを搭載する電子機器の小型化や高性能化に対応するためのコンデンサ特性の向上を計ることが困難となっている。このため電解質を固体化することによるアルミ固体コンデンサの開発が従

Fig. 7 Formation of Bilayer by Surfactants on Al Electrode in the Presence of Py Monomer.

来から進められている。ポリピロールを始めとする導電性高分子はコンデンサの固体電解質として注目されてお

Fig. 8 Mechanism of Simultaneous Formation of PPy and Al_2O_3 on Al Electrode.

り、ポリピロールを電解質とした固体コンデンサについては既に製品化がなされている。

ポリピロール膜を電解重合によりコンデンサの電解質とするには、誘電体酸化皮膜に電流を通して重合膜を形成させなければならない。ところが基材のアルミニウムを陽極として電気絶縁性の酸化皮膜上で電解重合を行なうのは、通電が阻害されるため極めて困難となる。このため電解重合は、酸化皮膜上に予備導電層を形成し、そこに外部から電極（陽極）を導入して重合膜を成長させ酸化皮膜を被覆するという複雑な方法で行なう必要がある、これが実用化の大きな障害となっている。

界面活性剤を電解質とした誘電体酸化皮膜と導電性高分子の電気化学的同時生成法では、コンデンサの製造工程の簡略化が実現できるだけでなく、誘電体酸化皮膜上に電解重合膜のみが電解質として形成できるという特徴をもつ。従ってドーパントである界面活性剤の種類により、導電性高分子の構造や化学的あるいは電気的特性を変化させることができるため、電解質としての特性を制御し、コンデンサの特性を向上させることが可能となる。

それにより、以下の結果が期待できる。

- 1) 高分子の耐熱性、耐湿度性を向上することによってコンデンサの信頼性の向上を計る。
- 2) 高分子の電気伝導度を高めることによって高周波数領域での等価直列抵抗（交流における抵抗成分）を低下させ、電気特性を改良する。
- 3) 高分子の形態を、より微粒子化できるように制御し、基材内部の微細な部分にまで形成可能とすることで容量出現率の向上を計る。

7 おわりに

代表的な導電性高分子としてポリピロールを例に挙げて、界面活性剤をドーパントとして用いた場合のポリピロールの特性に及ぼす界面活性効果について検討した。界面活性剤を電解質として電解重合する場合、活性剤の動的会合平衡の効果により重合速度や重合効率が向上する。さらに得られたポリピロール膜は特異的な柱状構造を持つことによりレドックス特性が向上するため、界面活性剤を用いることが、エネルギー貯蔵デバイス材料の構造設計における一つの指針となりえることが示された。また化学重合においては界面活性剤の存在下で重合膜の収率が向上し、膜の耐熱性が向上することを指摘した。

界面活性剤による導電性高分子の構造制御はエネルギー貯蔵デバイス材料を始め、レジスト材料、アクチュエータ、帯電防止材料、センサ材料、磁性材料、エレクトロクロミック材料などの特性を制御できる有効な手段であり、これらのデバイス特性向上を導く方向づけにないと考えられる。

(受付：2000年6月14日，受理：2000年7月12日)

文 献

- 1) J. L. Bredas, B. Themans, J. M. Andre, *Phys. Rev.*, **B27**, 7827 (1983).
- 2) A. F. Diaz, J. Bargon, *Handbook of Conducting Polymers*, Ed. T. A. Skotheim, Vol. 1, p. 81.
- 3) M. Arca, M. V. Milkin, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5040 (1995).
- 4) T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1071 (1988).
- 5) S. Kuwabata, J. Nakamura, H. Yoneyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **779** (1988).
- 6) S. Kuwabata, J. Nakamura, H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2147 (1990).
- 7) M. Tölgyesi, A. Szűcs, Cs. Visy, M. Novák, *Electrochim. Acta*, **40**, 1127 (1995).
- 8) M. Hepel, *Electrochimica Acta*, **41**, 63 (1996).
- 9) B. R. Saunders, K. S. Murray, R. J. Fleming, Y. Korbatiéh, *Chem. Mater.*, **5**, 809 (1993).
- 10) M. Omastova', J. Pionteck, S. Kosina, *Eur. Polym. J.*, **32**(6), 681 (1996).
- 11) M. S. Kim, K. Levon, *J. colloid and interface science*, **190**, 17 (1997).
- 12) E. L. Kupila, J. Kankare, *Synth. Met.*, **69**, 383 (1995).
- 13) S. Suematsu, Y. Oura, H. Tsujimoto, H. Kanno, K. Naoi, *Electrochim. Acta*, **45**, (2000) in press.
- 14) T. Matencio, M. A. De Paoli, R. M. Torresi, *Synth. Met.*, **72**, 59 (1995).
- 15) R. C. D. Peres, M. A. De Paoli, R. M. Torresi, *Synth. Met.*, **48**, 259 (1992).
- 16) P. Wang, Y. Li, *J. Electroanal. Chem.*, **408**, 77 (1996).
- 17) K. Naoi, Y. Oura, *Kagaku Kougyou*, **131** (1995).
- 18) C. K. Baker, Y. J. Qiu, R. Reynolds, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4446 (1991).
- 19) T. F. Otero, J. M. Sansinena, *J. Electroanal. Chem.*, **412**, 109 (1996).
- 20) K. Naoi, Y. Oura, M. Maeda, S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 417 (1995).
- 21) Y. Kudoh, *Synth. Met.*, **79**, 17 (1996).
- 22) Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, *Synth. Met.*, **98**, 65 (1998).
- 23) Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, *Synth. Met.*, **95**, 191 (1998).
- 24) K. Naoi, Y. Oura, A. Yoshizawa, M. Takeda, M. Ue, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **1**, 34 (1998).
- 25) K. Naoi, M. Takeda, H. Kanno, M. Sakakura, A. Shimada, *Electrochim. Acta*, in press.

[総説] 表面力測定法と機能性界面活性剤集合系の特性

栗原和枝・中井康裕

東北大学反応化学研究所

(〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

界面活性剤の形成する分子集合系の相互作用ならびに特性評価に対する表面力測定法の適用を紹介する。表面力測定装置(SFA)や原子間力顕微鏡(AFM)について簡単に説明し、分子集合系に関する詳細な研究が紹介されている。具体的には1) アンモニウム界面活性剤の自発的なベシクル形成に対する対イオンの効果の解明、2) 塩添加によるベシクルの融合と凝集の機構と相互作用測定、3) 生体リン脂質の二分子膜間相互作用、4) アミノ酸(グリシン)基間の水素結合相互作用、5) 金属キレート脂質分子間相互作用とキレート基であるイミノ二酢酸基の異なる解離状態、pH依存、ならびに銅錯体形成過程の評価、6) 疎水性粒子または親水性粒子と気泡間の粒子-気泡相互作用における界面活性剤の影響の研究について述べられている。

(連絡者: 栗原和枝) Vol.49, No.10, 1191 (2000)

[総説]

ミセル電解法の新しい展開

佐治哲夫

東京工業大学理工学研究科物質科学専攻

(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

還元により両親媒性が失われるアゾベンゼン修飾界面活性剤(AZPEG)を用いた有機顔料薄膜の作製について概説している。卑金属基板の場合には、AZPEGを用いて調整された顔料分散液に基板を浸漬するだけで薄膜が生成し、貴金属基板の場合には、基板とアルミニウムと接触させて顔料分散液に両者を同時に浸漬することにより薄膜が生成する。薄膜の成長速度は分散液のpH及びAZPEGの濃度に依存する。膜厚は均一で、主として使用した顔料より構成されている。本法により薄膜化できる顔料を列挙している。さらに、薄膜生成機構について述べ、最後に、薄膜の強度を高める方法について述べている。

(連絡者: 佐治哲夫) Vol.49, No.10, 1203 (2000)

[総説] 界面活性剤を用いた導電性高分子の構造制御

直井勝彦・末松俊造・島田晶弘

東京農工大学工学部 応用分子化学科 (〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16)

アニオン性界面活性剤のミセルや二分子層内の疎水場には導電性高分子のモノマーを高濃度に濃縮することができ、界面活性剤の親水疎水相互作用により高分子膜の構造制御が可能である。導電性高分子の一つであるポリピロール膜はミセルを形成した界面活性剤の存在下で電解重合するとイオン拡散性の高い、垂直配向性を持つ膜が形成される。さらに興味深い現象としてはアニオン性界面活性剤を用いることで、低い電子伝導性を持つ非貴金属の基板上においても電解重合ができるという点である。例えばアルミニウム等の弁金属では、高い誘電率を持つ酸化膜と導電性高分子との同時生成が可能となる。

本稿では導電性高分子の重合過程における界面活性剤の効果および界面活性剤を取り込んだ導電性高分子について述べる。特に電気化学的な現象およびエネルギー貯蔵デバイス材料に関する、著者らの研究成果を中心に解説する。

(連絡者: 直井勝彦) Vol.49, No.10, 1209 (2000)