〔総 合 論 文〕

バイポーラ電解重合法による導電性高分子の合成

小泉 裕貴^{*1}・稲木 信介^{*2}

(受付 2017 年 5 月 31 日・審査終了 2017 年 8 月 5 日)

(早期公開 2017 年 9 月 20 日・DOI:10.1295/koron.2017-0042)

要 旨 電解重合法は、モノマーの電極電子移動により生じる活性種が電極上で重合する有機電解反応の一種であり、導電性高分子を簡便に膜として得る優れた手法である。外部電場存在下、特異な電位分布を有しつつ、ワイヤレスな電極としてふるまうバイポーラ電極は、位置選択的な電気化学反応が可能であるため、近年ではバイポーラ電極上における芳香族モノマーの電解酸化重合による導電性高分子の合成が検討されている。局所的かつ位置選択的な電解反応により形成された導電性高分子の特性を兼備した複合材料がその応用とともに報告されている。本報では、バイポーラ電極を用いて得られる導体/導電性高分子からなる複合材料およびその応用について、筆者らの研究も含め紹介する。

1 はじめに

電解重合法は、モノマーの電極電子移動により生じる活性種が重合することにより生長し、高分子を与える有機電解反応の一種である^{1),2)}。とくに芳香族モノマーを電解酸化することにより得られる高分子は、主鎖に沿って共役が拡張した構造を有し、いわゆる導電性高分子となる。電解酸化重合に用いられるモノマーの代表例として、チオフェンやピロール、アニリンなどの芳香環化合物が挙げられる。ヘテロ芳香環を例とした電解酸化重合の反応機構を Figure 1 に示す。まず、陽極で一電子酸化によりモノマーのラジカルカチオンが生じ、ラジカルカップリングおよび脱プロトン化を経て二量化する。生成した二量化体はモノマーよりも酸化されやすいため、さらに酸化されてカップリング反応が進行し、この繰返しによりポリマーを与える。

モノマーを化学的に酸化することによっても同様の反応が進行するが、一般に溶媒に不溶な粉末状のポリマーが得られることから、その後の成型加工は困難である。したがって、ポリマーが簡便に膜として得られる電解重合法は、エレクトロニクスやセンシングなど多くの分野で用いられている。また、電解重合法では電流密度や電極電位によって高分子の厚みやモルフォロジーを制御可能であるが、反応場は電源に接続された導体上に限

られる。そこで近年では、局所的かつ位置選択的な成膜による新たな機能性の付与を目的とし、フォトリソグラフィ³⁾、走査プローブリソグラフィ⁴⁾、テンプレートを用いた電析に代表されるパターンニング法⁵⁾が展開されてきたが、高コストかつ多大な時間を要することから大量合成には向かない。また、低コストかつ容易にパターンニング形成できる手法として知られるソフトリソグラフィ⁶⁾においても、曲面や球面へ修飾は難しいことから、形状・サイズによらずに適用可能な表面修飾技術の開発は今なお望まれている⁶⁾。これら技術的要請に対し、近年バイポーラ電極表面に生じる電位分布を巧みに利用した新たな表面修飾法が相次いで報告されている^{7)~10)}。バイポーラ電極とは、電気化学セル内の導体が陽極・陰極を有するワイヤレスな電極として働く電気化学現象であるが、導体形状やサイズによらず適用可能であることから、機能性材料創製に向けたプラットフォームとして、多彩な導体に対し応用展開されており^{11),12)}、とくに 2000 年代に入ってから導電性高分子の電解酸化重合を巧みに組み込んだ複合材料が報告され始めている。このように、特異な電位勾配を有し、かつワイヤレスに駆動するバイポーラ電極と組合せることで、従来にない高機能複合材料の開発が期待できる。

本報では、近年学際的な広がりを見せるバイポーラ電気化学について、導電性高分子を用いた機能性材料の合成という観点から、筆者らの研究も含めて解説する。

2 バイポーラ電気化学

十分量の電解質を含む電解液に対して二本の電極を挿

^{*1} 東京工業大学大学院総合理工学研究科物質電子化学専攻 (☎ 226-8502 横浜市緑区長津田町 4259)

^{*2} 東京工業大学物質理工学院応用化学系 (☎ 226-8502 横浜市緑区長津田町 4259)

Figure 1. Mechanism of oxidative electropolymerization of heteroaromatic compounds.

Figure 2. (Color online) Potential distribution between driving electrodes in (a) high and (b) low concentration of supporting electrolyte.

入し、両電極間に電圧を印加すると、電解液中のイオンは速やかに電極界面へと移動し、正負の電荷が向き合った厚さ 1 nm ほどの電気二重層と呼ばれる液層が形成される (Figure 2a)^{13),14)}。このとき電極の沖合、すなわちバルク中ではほとんど電位勾配は生じず、電極近傍の電気二重層内においてのみ電子のやりとり、すなわち基質の酸化・還元反応に伴うファラデー電流が生じる。上記反応の進行に伴い、陽極近傍には正電荷が、また陰極近傍には負電荷が増えるため、これらを中和すべく、逆電荷を有するイオンが各電極方向へと泳動することで、定常的な電解反応の進行が可能となる。一般的な電気化学反応における電解質の役割は、電気二重層の形成および電極近傍に生じた過剰電荷の中和であり、電解反応の進行に必要不可欠である。

これに対し、低電解質濃度条件下では、電気二重層形成に必要とされるイオン種の絶対量が少ないため、印加電圧は二つの電極-電解液界面に分配されるだけでなく、電解液中にも緩やかな電位勾配 (IR ドロップ) を与えることになる (Figure 2b)。この条件下では電極上での反応は進行しづらいが、電極間に新たに導体を設置した際には、外部電場の影響によりその導体上に陽極面・陰極面が生じることから、導体上の位置に応じた酸化・還元反応を進行させることができる。このように、電源から直

接給電されていないが、外部電場を駆動力として機能するワイヤレス電極はバイポーラ電極と呼ばれる^{15)~19)}。

バイポーラ電極の分極状態は大きく Parallel Mode と Vertical Mode に大別される。Parallel Mode は導体を駆動電極と向かい合うように設置した状態であり、陽極と向かい合う面が陰極として、また陰極と向かい合う面が陽極としてそれぞれ駆動する (Figure 3a)。したがって、積層化による電極面積拡大が可能であることから、工業電解に応用されている²⁰⁾。

一方、Vertical Mode は導体を駆動電極と直行するように設置した状態であり、同一平面上で陽極面・陰極面が発現する (Figure 3b)。特筆すべきはバイポーラ電極上に生じる傾斜的電位勾配であり、これを活かした電気化学センサー^{21),22)} や金-チオール結合の傾斜的電解還元脱離^{23),24)}、金属の傾斜的電解析出^{25),26)} などに応用されている。また近年では傾斜的電位勾配を重合触媒の濃度分布に転写することで、表面開始原子移動ラジカル重合 (SI ATRP) の重合度を制御し、傾斜ポリマーブラシの合成に成功している²⁷⁾。さらに、バイポーラ電極上に電気化学的表面修飾法に基づく分子膜層を合成し、SI ATRP の開始材導入ならびに表面グラフト重合を行った結果、表面修飾部位に関する情報が増幅され、空間的な修飾密度変化を追跡することに成功している²⁸⁾。このように、

Figure 3. (Color online) Polarization model of bipolar electrodes in (a) parallel mode and (b) vertical mode.

Figure 4. (Color online) Experimental setup for depositing polypyrrole on the tips of CNTs. (a) Cross-sectional view of the cell, (b) top view of the cell.

バイポーラ電気化学は有機・無機・高分子化学との複合領域において幅広く発展し、急伸している^{29),30)}。

3 バイポーラ電解重合

3.1 カーボンナノチューブへの導電性高分子の導入

1969年にFleischmannらによりバイポーラ流動床電極³¹⁾が報告されて以降、高効率な電解合成システム³²⁾や湿式太陽電池³³⁾、バッテリー³⁴⁾などに展開されてきたが、近年になり、バイポーラ電極が有する特異な電位分布に着目した表面修飾が注目を集めている。導体サイズによらず幅広く適用可能であり、カーボンナノチューブ(CNT)も例外ではない。

CNTはグラフェンシートを円筒状にしたような構造をしており、電気伝導率やバンドギャップの制御が可能であることから、電子材料や構造材料として利用されている^{35),36)}が、直径がタンパク質などの生体物質とほぼ同じであるナノ物質でありながら、優れた電気特性や生体適合性を有することから生体材料としての検討も進んでいる³⁷⁾。加えて、CNT細孔内の壁面は摩擦が少ないことから、液体を輸送するナノ流体デバイスとして注目を集めており、細胞内への薬剤・タンパク質の運搬や医療診断への応用展開が期待できる^{38)~40)}。これら応用に先立ち、CNT細孔内部へ水を導入する基礎検討は2000年代に行われており、とくにCNT開放端の濡れ性が重要で

ある旨報告されている⁴¹⁾。Bradley, Gogotsiらは、CNTの長軸方向に対し外部電場を印加し、バイポーラ電極化することで、CNT端点における親水性導電性高分子の電析を試みている⁴²⁾。具体的にはCNT(ϕ : 5–60 μm , L: 250 $\pm$ 25 nm)のトルエン分散液をポリエステル多孔膜に浸し、二本の白金駆動電極線の下に敷いた後、p-トルエンスルホン酸ナトリウムおよびピロールを含むアセトリル/トルエン混合溶媒(40/60)を電解液として用い、パルス電場を印加することで、CNTをバイポーラ電極化した(Figure 4)。

このとき発現した陽極・陰極部位では、それぞれピロールの電解酸化重合および溶媒の犠牲還元反応が起こり、ポリピロール(PPy)の局所的な電析が進行した。環境制御型電子顕微鏡(ESEM)およびガス増幅型二次電子検出器(GSED)による観察を試みた結果、CNT端点における位置選択的なPPy電析が確認され(Figure 5a)、また極を反転し、再度電解を試みることで、CNT両端におけるPPy電析にも成功している(Figure 5b)。電解時間に応じてPPyの電析量は制御でき、CNT端点を部分的、または完全にふさぐことも可能であった(Figure 5c)。

また、PPyにより片末端がふさがれたCNTを用い、ナノ流体デバイスとしての機能を評価している。ESEMは低真空環境で試料の冷却機構を有するステージを有しており、試料温度および試料室内の真空度を操作するこ

Figure 5. Environmental scanning electron microscope micrographs of CNTs with polypyrrole deposited by bipolar electrochemistry. (a) Polypyrrole deposited for 5 s (total on time) on one tip of a CNT. (b) Polypyrrole deposited on both tips of a carbon nanotube by reversing the direction of the electric field after depositing polypyrrole on the first tip. (c) A nanotube with polypyrrole deposited for 10 s. The end of the nanotube is fully closed. Adapted with permission from ref 42). Copyright 2005 Springer.

とで、試料室内の湿度を制御することが可能である。すなわち、真空度を上下させることで試料の乾燥および湿潤を自在に制御でき、CNT 内部へ水が導入される動的变化を観察することができる⁴³⁾。ESEM 内部を 5 Torr, 4–5°C から始め、15 秒おきに 0.1 Torr ずつ圧力を高くした結果、はじめ空であった CNT 内部は、水の凝集が始まる 5.7 Torr から次第に水で満たされ始め、さらに 5.8, 5.9 Torr と段階的に圧力を上げることで水の導入量が増加し、CNT 内部が水で満たされていく様子が確認された (Figure 6)。特筆すべきは水の導入方向およびその導入量であり、ESEM による観察結果から PPy 電析部にお

Figure 6. Environmental scanning electron microscope images demonstrating the changes in water level inside a CNT with respect to the increase in humidity inside the chamber. (a) An isolated CNT with polypyrrole on one tip when the pressure inside the chamber was 5.2 Torr. (b, c) The water level increased when the pressure inside the chamber was increased to 5.7 and 5.8 Torr, respectively, (d) water filled the nanotube when the pressure was increased to 5.9 Torr. Adapted with permission from ref 42). Copyright 2005 Springer.

いてのみ選択的な水の核形成および凝集が生じ、CNT 内部へと水が導入される様子が確認されている。実験操作そのものは実にシンプルでありながら、微小導体材料に対し位置選択的な PPy 修飾を可能としており、バイポーラ電気化学がもつ技術的優位性が示された結果である。

3.2 カーボンナノチューブへの導電性高分子の導入

3.1 節に示したように、導体をバイポーラ電極化することにより、位置選択的な電気化学反応に基づく機能性の付与が可能となる。しかし、ガス発生を伴う系では気泡によりバイポーラ電極そのものが回転してしまい、

Figure 7. (Color online) Capillary electrophoresis setup used for the dissymmetrical electrodeposition with (a) Cu, Au or Ni, (b) Cu and PPy.

局所的かつ位置選択的な修飾は困難となる。Bradley, Gogotsi らは電位窓の広い有機溶媒を用い、かつ導体を基板に固定化することで回転を防いでいるが、反応場が二次元に制限されるため大量合成には不向きであり、より高効率なバルク電解法の提案が望まれていた。これに対し、Loget, Kuhn らはキャピラリー電気泳動法をバイポーラ電気化学へと転用することで、異方性材料のバルク合成を報告している (Figure 7)^{44)~46)}。

フューズドシリカキャピラリー管 (ϕ : 100 μm , L: 24 cm) 内に電解液を満たし、両端に電圧を印加すると、表面の負電荷により電気浸透流が生じ、バルクの溶媒は陽極槽から陰極槽へと流出する。電解液として、 HAuCl_4 または CuI , NiSO_4 などの希釈水溶液を電解槽に満たし、また CNT を含む同電解液をシリンジによりフューズドシリカキャピラリー管内へ導入した後、高電圧 (30 kV) を印加した。外部電場の影響によりキャピラリー内では CNT がバイポーラ電極化し、陰極槽側が陽極部位として、また陽極槽側が陰極部位として駆動する。発現した陽極・陰極部位では、それぞれ水の犠牲酸化反応および金属イオンの電解還元 (金属の電析) が行われ、電解後の CNT は電気浸透流によりカソード槽まで運搬される (Figure 7a)。フューズドシリカキャピラリー管内では CNT の回転が抑制され、またキャピラリー内の CNT を一挙にバイポーラ電極化できることから、従来法では困難とされた異方性材料のバルク合成が可能となった (Figure 8)。

Figure 8. SEM images of CNTs (a) without modification; modified at one side with (b) copper, (c) gold, and (d) nickel. Inset: optical microscope image of the modified CNTs; scale bars are: (a), (b), and (d) 20 μm ; (c) 10 μm . Adapted with permission from ref 46). Copyright 2011 American Chemical Society.

水の犠牲酸化反応に代わり、ピロールの電解酸化重合を選択することにより、たとえば Cu および PPy による局所的かつ位置選択的な修飾にも成功している (Figure 7b, 9, バイポーラ電極上における電解酸化・還元反応に伴う PPy, Cu の同時析出については Björefors らによっても報告されている^{23),24)} が、バルク合成に成功したのは Loget, Kuhn らが初めてである)。ただし、無機金属塩の中には、電子豊富な芳香族モノマーに対し

Figure 9. SEM images of modified dumbbell-like CTs. (a) Symmetric dumbbell-like object with copper deposits on both sides. (b) Dissymmetrical dumbbell-like object with one copper end (square 1) and one polypyrrole end (square 2). (c) EDX spectra recorded for the copper end (1) and for the polypyrrole end (2). Adapted with permission from ref 46). Copyright 2011 American Chemical Society.

て酸化剤として機能するものもあるため、組合せには慎重を要するが、ヨウ化銅とピロールの他に塩化金酸とチオフェンを用いた系も報告されている⁴⁷⁾。

3.3 イオン液体中におけるバイポーラ電解法に基づく導電性高分子の局所的成膜

イオンのみからなる塩でありながら常温で液体であるイオン液体は、有機溶媒のような分子性液体とは異なり、不揮発性、難燃性を示し、かつリサイクル可能であることから、従来の有機溶媒に代わる低環境負荷の溶媒として、基礎から応用まで幅広い研究がなされている^{48)~52)}。たとえば、イオン液体を電解溶媒とした電解重合法により得られる導電性高分子膜は、水や有機溶媒中で得られたものに比べ、電気化学的容量密度や電気伝導度が大幅に向上することが知られている。とくに電気伝導度は三〜五桁も向上するが、これはイオンのみから構成されるイオン液体中ではドーパントアニオンが多量に存在するために、ドーピングレベルが高くなるためである^{53),54)}。さらに平滑で緻密性が高く、十分な機械的強度を有することが知られており、種々の表面保護膜や帯電防止フィルムなどへの応用が考えられる。したがって、位置選択的な表面修飾を可能とするバイポーラ電気化学へと応用することができれば、得られる高分子膜のさらなる高機能化に寄与できるが、イオン液体は良好なイオン電導性を兼備するため、低電解質濃度条件が必須とされるバイポーラ電気化学とは一見すると相性が悪い。それに対し Kuhn, Zigah らは、高粘性のイオン液体のイオン電導性が比較的低い点に着目し、あえてバイ

ポーラ電解重合法に組み込むことで、局所的に導電性高分子被覆された金板またはグラッシーカーボン粒子を得ている⁵⁵⁾。具体的にはピロール、ベンゾキノン (BQ) を含む 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ビストリフルオロメタンスルホニルイミド ([BMIM][TFSI]) を電解液として用い、外部駆動電極間に電圧を印加することで系中の導体をバイポーラ電極化した (Figure 10)。このとき、発現した陽極部位ではピロールの電解酸化重合が、陰極部位ではベンゾキノン (BQ) の犠牲還元反応が進行することで、位置選択的な PPy 成膜を行っている。

イオン液体中ではポリピロールの過酸化が進行しやすく、最も電位の高い末端部では PPy 電析は確認されなかった。一方で、アセトニトリル溶液中で作製した PPy 膜が幾分粗雑な表面形状をとるのに対し、イオン液体中作製した PPy 膜は極めて均一かつ緻密である様子が確認されており、従来から知られるイオン液体の優位性がバイポーラ電気化学においても同様に保たれることが示された (Figure 11)。

3.4 遮蔽板による電位分布の制御を利用した導電性高分子のパターニング

これまで紹介した内容はいずれも外部駆動電極間に生じた直線的電位勾配を利用した表面機能化に関する報告であった。一方、筆者らは絶縁性の遮蔽板を導入することにより、電解セル中の IR ドロップが遮蔽板付近で急激に変化し、電位勾配の形状を制御できることを見込んでいる (Figure 12)⁵⁶⁾。

また、Figure 13 のような遮蔽シリンダーを導入したバ

Figure 11. Glassy carbon beads obtained by bipolar electrochemistry in a solution containing 1 mM benzoquinone and 50 mM pyrrole (left) in acetonitrile with 33 mM TBAPF₆ and (right) in [BMIM][TFSI]. The electric field in both cases was 60 V/cm. Adapted with permission from ref 55). Copyright 2014 American Chemical Society.

Figure 10. (Color online) Scheme of a bipolar gold electrode ($5 \times 5 \text{ mm}^2$) exposed to an electric field between two gold feeder electrodes. The reduction of benzoquinone and the oxidative polymerization of pyrrole occur, respectively, on the cathodic and anodic parts of the bipolar gold electrode. (a–d) PPy prepared in acetonitrile. (e–h) PPy prepared in RTIL, deposited on the gold surface at different electric fields: (a, e) 10, (b, f) 15, (c, g) 20, and (d, h) 30 V/cm. Adapted with permission from ref 55). Copyright 2014 American Chemical Society.

イポーラ電極系では、バイポーラ電極上にシリンダー径に応じた電位分布を生じさせることができる。この電位分布は実測ならびにシミュレーションによって確認されており、ITO基板上に固定した導電性高分子の局所的ドーピングや局所的分子変換に成功している⁵⁷⁾。

以上の知見をもとに、桑原、下村らは本バイポーラ電解系を応用展開し、3-メチルチオフェンの電解パターンニング重合に成功しており、高分子反応だけでなく電解重合においても局所的電位印加が有効であることが示されている⁵⁸⁾。

4 交流バイポーラ電解重合による導電性高分子ファイバーの合成

ファイバー状の導電性高分子は、導線、電気材料やセンサーなど、多方面にわたって注目を集めており、ポラスアルミナメンブレン⁵⁹⁾を始め、液晶⁶⁰⁾やシクロデキストリン⁶¹⁾などの鋳型を利用したテンプレート重合によるファイバー状導電性高分子の合成例が報告されている。ただし、そのまま複合材料として使用するケースを除いては、合成した後に導電性高分子を鋳型から取り出す必要があるため、より実用的な重合法の開発が望まれており、たとえばKanerらは添加剤として二量体または酸触媒を加えることにより、鋳型を用いることなく、直径が最少で30~50 nmのナノファイバー状ポリアニリンを合成する手法を報告し⁶²⁾、また佐光らはアニソール中においてポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)のウィスカー形成を行うことで、直径3~4 nmのナノファイバー状P3HTの合成に成功している⁶³⁾。しかし、得られる導電性高分子ファイバーを意図したパターンに配置して相互に連結、集積化させることは極めて困難である。また、これまでに走査型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡などを使用したパターン形成法⁶⁴⁾が報告されているものの、いわゆる一筆書きでラインを描画する方法であり、生産性には課題が残ることから、導電性高分子ファイバーの合成および電極間接合を同時に行える簡便

バイポーラ電解重合

Figure 12. (Color online) Schematic illustration of potential distribution on a BPE with or without insulator.

Figure 13. (Color online) (a) Schematic illustration of a cylinder-type insulator for bipolar electrolysis; (b) Electrochemical doping of poly(3-methylthiophene) (P3MT) using a cylinder-type insulating wall. Adapted with permission from ref 57). Copyright 2012 American Chemical Society.

な手法の開発は今なお望まれている。

このような背景のもと筆者らは、アセトニトリル中、外部駆動電極間に交流電圧を印加することで金線をバイポーラ電極として駆動させ、生じた陽極面において3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT) の電解酸化重合を進行させたところ、外部電場方向にファイバー状のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) が成長し、複数の金線間を連結するネットワーク構造を形成することを見いだしている (Figure 14)⁶⁵⁾。

各種電解条件 (印加電圧、周波数、溶媒など) の検討、および光学・電子顕微鏡観察の結果から、交流バイポーラ電解重合法による PEDOT ファイバーの成長機構について、以下のように提唱している (Figure 15)。

外部駆動電極間に電圧を印加することで電極間に設置された導体はバイポーラ電極としてふるまい、生じた陽極面において EDOT の電解酸化重合、陰極面においてベンゾキノン (BQ) の犠牲還元反応が進行するが、電解重合により生じた PEDOT は通常正の電荷を有しているため、外部電場の影響により電場方向 (陰極方向) へ泳動後に析出し、異方性を有するファイバー状構造体を得る。さらに短い周期で極が反転する交流電源を用いること

で、双方よりファイバーの成長が起こり、また互いに近接しあった際にはファイバーどうしの連結が生じる。このようにして得られる導体-ファイバーの集積体はあたかも一つの導体としてふるまうため、先のファイバー成長は停止し、導体間ネットワーク構築が達成される。

このファイバー成長機構に基づき、複数の導体間を PEDOT ファイバーで連結する Chain-Growth Model の検討も行っている。Figure 16 に示すように、長さの異なる三本の金線を外部駆動電極間に設置し、交流電圧を印加すると、W1 のみがバイポーラ電極として駆動し、発現した陽極・陰極上での電解反応が進行するが、W2、W3 はバイポーラ電極として駆動できるだけの十分な導体サイズ (電位差) を有しておらず、電解反応は進行しない。しかし、W1 から成長し始めた PEDOT ファイバーが W2 に到達し、架橋されると、これまでバイポーラ電極として駆動しなかった W2 端点からファイバー成長が生じ、連鎖的な導体間接続に成功している。このようなふるまいを見せる理由として、電解酸化により生じた PEDOT ファイバーが比較的高い導電性を有していることから、架橋により得られる金線複合体があたかも一つのバイポーラ電極として機能することが挙げられる。

Figure 14. (Color online) AC-bipolar electropolymerization of EDOT. (a) Schematic representation of the electrochemical setup for AC-bipolar electrolysis including oxidative polymerization of EDOT and sacrificial reduction of BQ with Au wires (ϕ : 50 μm , L: 20 mm) as BPEs set in between Pt driving electrodes ($20 \times 20 \text{ mm}^2$, distance: 60 mm), (b) optical microscope image of PEDOT fibers bridging the 1 mm gap between Au wires ($\Delta V_{\text{BPE}} = 8.3 \text{ V}$, 90 s) and (c) SEM images of the PEDOT fibers. HQ, hydroquinone; SCE, saturated calomel electrode.

本電解法により合成される PEDOT ファイバーは樹枝状の形状を有しており、外部電場方向へ三次元的に成長する。ミクロスケールにおけるネットワーク構造の形成において、PEDOT ファイバーの利用可能性を拡大するためにも、成長方向制御は極めて重要な課題である。そこで筆者らは、ファイバー成長方向を従来の三次元から一次元へと制限すべく、反応場を物理的に制限した微小空間を構築し、EDOT の交流バイポーラ電解重合を試みた⁶⁶⁾。Figure 17 に示すように、導体として用いる金線の上にガラスカバーを設置することで、金線先端周辺に微小空間 (30 μm) を形成し、交流電圧を印加したところ、成長挙動は従来の PEDOT ファイバーと類似するものの、分岐の少ない直線状 PEDOT ファイバーを得ており、そのモルフォロジーの違いは光学顕微鏡および SEM 観察の結果から明らかである。

空間を制限していない開放系での EDOT の電解重合では、ファイバー周辺には常に電解液中の EDOT が供給されるため分岐も容易に起こり、結果として三次元的に広がりを見せる樹枝状ファイバーが成長すると考えられる

が、これに対しガラスカバーで空間を制限した系では、拡散によるモノマーの供給が制限されるため、電解重合の進行に伴いファイバー周辺の EDOT 濃度は開放系と比較して大幅に減少する。したがって、反応点として最も活性であるファイバー先端で優先的に反応が進行し、分岐の少ない一次元直線状ファイバーが成長すると考えられる (Figure 18)。

次に、微小空間を反応場とする交流バイポーラ電解重合法を応用し、直線状 PEDOT ファイバーからなる選択的な導体/導電性高分子ネットワークの構築を検討した (Figure 19)。導体として四本の金線を 0.5 mm ずつ離して十字状に設置し、その上からガラスカバーを乗せることで金線先端周辺に微小空間を形成した。その後、交流電圧を印加した結果、外部電場方向に直線状 PEDOT ファイバーが成長し、精密かつ選択的な金線/PEDOT ファイバーネットワークの構築に成功した。従来の樹枝状 PEDOT ファイバーではバイポーラ電極として駆動していない W3, W4 とも連結する可能性が高く、選択性が損なわれることが危惧される一方、微小空間を構築する

Figure 15. (Color online) Proposed mechanism of PEDOT fiber-propagation. (a) Electrophoresis of charged polymers, (b) precipitation of PEDOT fibers, (c) propagation of fibers from the opposite end and (d) further growth of PEDOT fibers.

Figure 16. (Color online) Chain-growth model for the formation of conductive material networks. (a) Optical microscope images of Au wires (W1: 20 mm, W2: 5 mm, W3: 2 mm and W4: 4.5 mm) on the chain-growth model experiment by the AC-bipolar electropolymerization of EDOT. (b) Illustration showing the proposed mechanism of the chain-growth model.

ことにより、外部電場方向に従って極めて選択的かつ精密な導体間架橋が可能であることが示された。

適用可能な芳香族モノマーはEDOT誘導体のみであるため、他の骨格を有するモノマーについても今後は検討を進める必要がある。しかし、電解により生じるカチオ

ン種が外部電場の影響を受けて、導体末端から泳動・拡散しながら電析する本電解法は、従来法では成しえない自発的なネットワーク構造の形成を可能とすることから、導電性高分子配線のエレクトロニクス応用に向けた技術として期待ができる。

Figure 17. (Color online) (a) Optical microscope image of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) PEDOT fibers bridging the 0.5 mm gap between Au wires, and (b) scanning electron microscopy image of PEDOT fibers.

Figure 18. (Color online) Possible mechanism for linear poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) fiber formation in alternating current-bipolar electropolymerization in a micro-space with a glass cover.

5 おわりに

本報ではバイポーラ電気化学に基づく導電性高分子の電解重合ならびにその応用について総括した。バイポーラ電極表面の反応場を利用した導電性高分子の成膜だけでなく、バイポーラ電気化学を駆動する外部電場そのものに着眼点を置いた交流バイポーラ電解重合法を含め、当該領域は今なお発展・拡張している。一見するとユニークな電気化学現象であるが、従来の電極や電解反

応の概念を超越した応用が今なお見いだされている。多くの科学者の手によりますます学際的な広がりを見せることを期待すると同時に、本報がその一助となれば幸いである。

謝 辞 本研究は JSPS 科研費 17H03095, 17J01209 および カシオ科学振興財団の助成を受けたものである。本研究に携わった東京工業大学富田育義教授、信田尚毅博士、大平雅人氏に謝意を表す。

Figure 19. (Color online) (a, b) Schematic illustrations of the two setups for wiring bipolar electrodes (top) and optical microscope imaging of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) networks after polymerization (bottom).

文 献

- 1) 跡部真人 (淵上寿雄監修), “有機電解合成の基礎と可能性”, シーエムシー出版, 東京 (2009).
- 2) G. Inzelt, “Conducting Polymers — A New Era in Electrochemistry”, 2nd Edition, Springer, Berlin (2012).
- 3) N. Kurra, M. K. Hota, and H. N. Alshareef, *Nano Energy*, **13**, 500 (2015).
- 4) S.-Y. Jang, M. Marquez, and G. A. Sotzing, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9476 (2004).
- 5) B. D. B. Tiu, S. B. Tiu, A. M. Wen, P. Lam, N. F. Steinmetz, and R. C. Advincula, *Langmuir*, **32**, 6185 (2016).
- 6) T. Granlund, T. Nyberg, L. S. Roman, M. Svensson, and O. Inganäs, *Adv. Mater.*, **12**, 269 (2000).
- 7) G. Loget, J. Roche, E. Gianessi, L. Bouffier, and A. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 20033 (2012).
- 8) Y. Koizumi, N. Shida, I. Tomita, and S. Inagi, *Chem. Lett.*, **43**, 1245 (2013).
- 9) J. Roche, G. Loget, D. Zigah, Z. Fattah, B. Goudeau, S. Arbault, L. Bouffier, and A. Kuhn, *Chem. Sci.*, **5**, 1961 (2014).
- 10) S. Yadnum, J. Roche, E. Lebraud, P. Négrier, P. Garrigue, D. Bradshaw, C. Warakulwit, J. Limtrakul, and A. Kuhn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 4001 (2014).
- 11) M. Ongaro, J. Roche, A. Kuhn, and P. Ugo, *ChemElectroChem*, **1**, 2048 (2014).
- 12) A. Srinivasan, J. Roche, V. Ravaine, and A. Kuhn, *Soft Matter*, **11**, 3958 (2015).
- 13) 淵上寿雄, 跡部真人, 稲海信介, “有機電気化学—基礎から応用まで—”, コロナ社, 東京 (2012).
- 14) T. Fuchigami, M. Atobe, and S. Inagi, “Fundamentals and Applications of Organic Electrochemistry: Synthesis, Materials, Devices”, Wiley, Hoboken (2014).
- 15) F. Mavr, R. K. Anand, D. R. Laws, K.-F. Chow, B.-Y. Chang, J. A. Crooks, and R. M. Crooks, *Anal. Chem.*, **82**, 8766 (2010).
- 16) G. Loget and A. Kuhn, *Anal. Bioanal. Chem.*, **400**, 1691 (2011).
- 17) S. E. Fosdick, K. N. Knust, K. Scida, and R. M. Crooks, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 10438 (2013).
- 18) G. Loget, D. Zigah, L. Bouffier, N. Sojic, and A. Kuhn, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 2513 (2013).
- 19) L. Koefoed, S. U. Pedersen, and K. Daasbjerg, *Curr. Opin. Electrochem.*, **2**, 13 (2017).
- 20) K. Juttner, “Electrochemical Engineering”, D. D. Macdonald and P. Schmuki eds., Chap. 1, Wiley-VCH, Weinheim (2007).
- 21) K.-F. Chow, F. Mavr, and R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7544 (2008).
- 22) F. Mavr, K.-F. Chow, E. Sheridan, B.-Y. Chang, J. A. Crooks, and R. M. Crooks, *Anal. Chem.*, **81**, 6218 (2009).
- 23) C. Ulrich, O. Andersson, L. Nyholm, and F. Bjrefors, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 3034 (2008).
- 24) C. Ulrich, O. Andersson, L. Nyholm, and F. Bjrefors, *Anal. Chem.*, **81**, 453 (2009).
- 25) S. Ramakrishnan and C. Shannon, *Langmuir*, **26**, 4602 (2010).

- 26) N. Dorri, P. Shahbazi, and A. Kiani, *Langmuir*, **30**, 1376 (2014).
- 27) N. Shida, Y. Koizumi, H. Nishiyama, I. Tomita, and S. Inagi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 3922 (2015).
- 28) N. Shida, F. Kitamura, T. Fuchigami, I. Tomita, and S. Inagi, *ChemElectroChem*, **3**, 465 (2016).
- 29) S. Inagi and T. Fuchigami, *Macromol. Rapid Commun.*, **35**, 854 (2014).
- 30) S. Inagi, *Kobunshi Ronbunshu*, **72**, 561 (2015).
- 31) M. Fleischmann, J. Ghoroghchian, D. Rolison, and S. Pons, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6392 (1986).
- 32) K. G. Ellis and R. E. W. Jansson, *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 531 (1981).
- 33) E. Smotkin, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, T. Mallouk, S. E. Webber, and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4604 (1986).
- 34) K. Wiesener, D. Ohms, G. Benczúr-Ürmösy, M. Berthold, and F. Haschka, *J. Power Sources*, **84**, 248 (1999).
- 35) R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, *Science*, **297**, 787 (2002).
- 36) D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato, *Chem. Rev.*, **106**, 1105 (2006).
- 37) S. K. Smart, A. I. Cassady, G. Q. Lu, and D. J. Martin, *Carbon*, **44**, 1034 (2006).
- 38) Y. Gogotsi, N. Naguib, and J. A. Libera, *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 354 (2002).
- 39) S. Supple and N. Quirke, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 214501 (2003).
- 40) M. Whitby and N. Quirke, *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 87 (2007).
- 41) T. Werder, J. H. Walther, R. L. Jaffe, T. Halicioglu, F. Noca, and P. Koumoutsakos, *Nano Lett.*, **1**, 697 (2001).
- 42) S. Babu, P. Ndungu, J.-C. Bradley, M. P. Rossi, and Y. Gogotsi, *Microfluidics and Nanofluidics*, **1**, 284 (2005).
- 43) M. P. Rossi, H. Ye, Y. Gogotsi, S. Babu, P. Ndungu, and J.-C. Bradley, *Nano Lett.*, **4**, 989 (2004).
- 44) C. Warakulwit, T. Nguyen, J. Majimel, M.-H. Delville, V. Lapeyre, P. Garrigue, V. Ravaine, J. Limtrakul, and A. Kuhn, *Nano Lett.*, **8**, 500 (2008).
- 45) G. Loget, G. Larcade, V. Lapeyre, P. Garrigue, C. Warakulwit, J. Limtrakul, M.-H. Delville, V. Ravaine, and A. Kuhn, *Electrochim. Acta*, **55**, 8116 (2010).
- 46) G. Loget, V. Lapeyre, P. Garrigue, C. Warakulwit, J. Limtrakul, M.-H. Delville, and A. Kuhn, *Chem. Mater.*, **23**, 2595 (2011).
- 47) M. Ongaro, A. Gambirasi, M. Favaro, A. Kuhn, and P. Ugo, *Electrochim. Acta*, **116**, 421 (2014).
- 48) 北爪智哉, 淵上寿雄, 澤田英夫, 伊藤俊幸, “イオン液体—常識を覆す不思議な塩”, コロナ社, 東京 (2005).
- 49) T. Fuchigami and S. Inagi, *Chem. Commun.*, **47**, 10211 (2011).
- 50) “Electrochemical Aspects of Ionic Liquids”, 1st edition, H. Ohno ed., Wiley, Hoboken (2005).
- 51) “イオン液体 II—驚異的進歩と多彩な近未来”, 大野弘幸監修, シーエムシー出版, 東京 (2005).
- 52) “Electrochemical Aspects of Ionic Liquids”, 2nd edition, H. Ohno ed., Wiley, Hoboken (2011).
- 53) K. Sekiguchi, M. Atobe, and T. Fuchigami, *Electrochem. Commun.*, **4**, 881 (2002).
- 54) J. M. Pringle, J. Efthimiadis, P. C. Howlett, J. Efthimiadis, D. R. MacFarlane, A. B. Chaplin, S. B. Hall, D. L. Officer, G. G. Wallance, and M. Forsyth, *Polymer*, **45**, 1447 (2004).
- 55) S. Kong, O. Fontaine, J. Roche, L. Bouffier, A. Kuhn, and D. Zigah, *Langmuir*, **30**, 2973 (2014).
- 56) S. Inagi, Y. Ishiguro, M. Atobe, and T. Fuchigami, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 10136 (2010).
- 57) Y. Ishiguro, S. Inagi, and T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 4034 (2012).
- 58) T. Kuwahara, K. Sato, M. Kondo, and M. Shimomura, *Synth. Met.*, **198**, 274 (2014).
- 59) C. R. Martin, *Sci.*, **266**, 1961 (1994).
- 60) T. Mori, T. Sato, M. Kyotani, and K. Akagi, *Synth. Met.*, **135–136**, 83 (2003).
- 61) S.-J. Choi and S.-M. Park, *Adv. Mater.*, **12**, 1547 (2000).
- 62) H. D. Tran, Y. Wang, J. M. D’Arcy, and R. B. Kaner, *ACS Nano*, **2**, 1841 (2008).
- 63) S. Samitsu, T. Shimomura, S. Heiki, T. Hashizume, and K. Ito, *Macromolecules*, **41**, 8000 (2008).
- 64) Y. Okawa, S. K. Mandal, C. Hu, Y. Tateyama, S. Goedecker, S. Tsukamoto, T. Hasegawa, J. K. Gimzewski, and M. Aono, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8227 (2011).
- 65) Y. Koizumi, M. Ohira, N. Shida, H. Nishiyama, I. Tomita, and S. Inagi, *Nat. Commun.*, **7**, 10404 (2016).
- 66) M. Ohira, Y. Koizumi, H. Nishiyama, I. Tomita, and S. Inagi, *Polym. J.*, **49**, 163 (2017).

[Comprehensive Papers]

Bipolar Electropolymerization for the Synthesis of Conducting Polymer Materials

Yuki KOIZUMI*¹ and Shinsuke INAGI*²

*¹Department of Electronic Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology (4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226–8502, Japan)

*²Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology (4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226–8502, Japan)

Bipolar electrochemistry, which involves redox reactions on a wireless electrode (bipolar electrode) in low concentration of supporting electrolyte, has attracted much attention due to its versatile use in interdisciplinary fields ranging from analytical chemistry to materials science. What makes bipolar electrochemistry unique is not only its site-selective and wireless way of inducing reactions, but also its applicability for various sizes of conducting materials as bipolar electrodes. In this article, we focus on the recent progress in electropolymerization using bipolar electrochemistry. Site-selective modification of conductors as well as conducting polymer fiber formation are included.

KEY WORDS Conducting Polymer / Electrolysis / Electropolymerization / Functional Material / Oxidation / Reduction / Bipolar Electrode / Polymer Fiber /

(Received May 31, 2017; Accepted August 5, 2017; Advance Publication September 20, 2017)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 460–472 (2017)]

©2017, The Society of Polymer Science, Japan