還元型ポリアニリンを透明高分子フィルムで封入した材料の色調の経時変化

矢野 潤^a, 西野 純一^{b,*}, 木谷 皓^c

^a 新居浜工業高等専門学校 数理科 (〒792-8580 愛媛県新居浜市八雲町 7-1)

^b 福井工業高等専門学校 物質工学科 (〒916-8507 福井県鯖江市下司町)

^c 広島大学 工学部 応用化学科 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1)

Time Course of Color Changeable Materials which Enclose Reduced Polyaniline in Transparent Polymer Films

Jun YANO^a, Jun-ichi NISHINO^{b,*} and Akira KITANI^c

^a Department of Engineering Science, Niihama National College of Technology(Yagumocho 7-1, Niihama-shi, Ehime 792-8580)

^b Department of Chemistry and Biology, Fukui National College of Technology(Geshicho, Sabae-shi, Fukui 916-8507)

^c Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University(Kagamiyama 1-4-1, Higashihiroshima-shi, Hiroshima 839-8527)

A conductive polymer polyaniline was prepared easily on a transparent indium-tin oxide (ITO) electrode as a stable film by oxidative electropolymerization of aniline (0.5 mol/L) in 0.5 mol/L H₂SO₄ aqueous solution. To obtain colorless reduced polyaniline, the polyaniline film-covered ITO electrode was polarized at -0.2 V vs. Ag/AgCl in 0.5 mol/L H₂SO₄ aqueous solution until the cathodic current reached the background value. Five-time indicative materials were prepared by enclosing the reduced polyaniline film in the five types of common transparent polymer films. To consider the oxygen permeability coefficient and the thickness, the following common transparent polymer films were used: low-density polyethylene (LDPE) films with 0.03 and 0.08 mm thickness, high-density polyethylene (HDPE) films with 0.01 and 0.03 mm thickness, and polypropylene (PP) film with 0.026 mm thickness. The color change of the materials was colorless - violet-bluish - violet-blackish - violet. The reduced polyaniline films enclosed in 0.03 mm-thick LDPE and 0.026 mm-thick PP films are useful as 10-day indicative materials. However, that enclosed in 0.01 mm-thick HDPE was applicable to about 30-day indicative one. Those enclosed in 0.03 mm-thick HDPE and 0.08 LDPE films are expected to be longer time-indicative materials. This approach to preparing time-indicative materials can be used with other poly (aniline derivatives) with color changes differing from those of polyaniline and transparent polymer films with different oxygen permeability coefficients and thickness.

Keywords : Polyaniline, Time indicative material, Polyethylene Film, Polypropylene Film

1. 緒 言

白川らがヨウ素をドーピングさせることによりポリアセチレンに導電性を見出し導電性ポリマーが創製されて以来¹⁾, 多種多様な導電性ポリマーが合成されてきた。その中でポリアニリンは他の導電性ポリマーに比べて次のような長所があるため, 最も実用化に近い導電性ポリマーの一つとして有望視されている^{2)~5)}。(1)空気中や水中できわめて安定であること, (2)原料であるアニリンが安価であること, (3)有機溶媒などをいなくても, 酸性水溶液中でアニリンを酸化重合させることにより簡単に得られること, (4)電解酸化重合により電極表面上に作製することができ, 機能性電極としても利用できること。

ポリアニリンはいくつかの有益な機能を有するため, 近年それらの導電性よりも機能に関する研究が多く行われてきた。

その機能の一つに酸化状態の変化による明瞭な色調変化がある。ポリアニリンの酸化状態は外部から印加する電圧によっても制御できるので, 防眩が必要な場合にのみ遮光できる調光ガラスやエレクトロクロミックディスプレイ(ECD)に応用可能であることも示された^{6),7)}。ポリアニリンの酸化状態は酸化剤や還元剤に接触させることによって変化させることが可能であり, それに伴う色調変化も生起すると予想される。しかしながら, そうした研究はあまりなされていない。

本研究においては, 酸化剤や還元剤と接触させることによるポリアニリンの色調変化を時間表示材料として応用することを試みた。われわれはすでに, ポリアニリンより低い還元電位を有するヒドロキノンやビタミンCを酸化型のポリアニリンに接触させると, 緑色の酸化型ポリアニリンが無色の還元型ポリアニリンに変化することや, その色調変化が時間の指数にしたがって生起することなどを報告してきた^{8),9)}。しかしながら, これらのポリアニリンの色調変化は, 電解質水溶液を必要とすること, 還元剤の継続的な供給を要するこ

* E-mail : nishino@fukui-nct.ac.jp

となどから時間表示材料として用いることは困難である。他方、われわれは酸素がポリアニリンよりも酸化電位が高いため、空気中の酸素によって還元型のポリアニリンを酸化型のポリアニリンに転化させることが可能であること、この転化に伴ってポリアニリンが無色から緑色や紫色に色調が変化すること、その色調変化はパーコレーション理論に従うこと、なども示してきた^{10),11)}。還元型ポリアニリン-酸素間の反応は水溶液が存在しなくてもポリアニリン表面で直接生じる上、酸化剤として働く酸素は空气中に一定の分圧で存在するため、時間表示材料として利用できると考えられる。そこでここでは、還元型ポリアニリンを異なる酸素透過能力を有する汎用の透明高分子膜で被覆して、所定の時間を表現できる時間表示材料の作製を試みた。その結果、いくつかの成功例が得られたので報告する。

2. 実験方法

アニリンおよび硫酸(和光純薬工業(株))は特級試薬をそのまま使用した。また重合溶液の調製などに用いた水はヤマト科学(株)の純水製造装置(WG-22, Auto-still)により脱イオン後、蒸留した純水を用いた。

ポリアニリン膜を封入する酸素透過能力の異なる透明高分子フィルムには、日泉ポリテック(株)の厚さ0.01 mmと0.03 mmの高密度ポリエチレン(HDPE)フィルム、厚さ0.03 mmと0.08 mmの低密度ポリエチレン(LDPE)フィルム、厚さ0.026 mmのポリプロピレン(PP)フィルムを用いた。

ポリアニリン膜は電解重合法によって作製した。電解は通常の3電極系で行った。動作電極として用いた透明電極は、ジオマテック(株)の酸化インジウムスズ(ITO)ガラス(品番0001, 表面抵抗 $5\ \Omega/\text{cm}^2$)を $8 \times 50\ \text{mm}$ に切り出したものに導通をとったものを用いた。対抗電極には北斗電工(株)の白金板電極(HX-C2, $0.1 \times 10 \times 20\ \text{mm}$)を、参照電極には北斗電工(株)のAg/AgCl電極(HX-R4)を用いた。ITOガラスはエチルアルコールおよび純水で超音波洗浄してから用いた。電解セルには単室セルとして30 mLのビーカーを用い、参照電極の汚染を防ぐために参照電極と電解セルは飽和塩化カリウムの塩橋で連絡させた。

電解装置には北斗電工(株)の電位走査機能付きのポテンショ・ガルバノスタット(HAB-151)を用い、電解電流の出力の記録には理研電子(株)のx-y記録計(F-35A)を用いた。色調変化の追跡は主として吸収スペクトル測定により行い、吸収スペクトルは島津製作所(株)のUV-1650PCを用いて測定した。

還元型ポリアニリンを透明高分子フィルムで被覆した材料の空気暴露は暗室中において行った。暗室内はなるべく $20\ ^\circ\text{C}$ 、湿度50%になるように空調させた。なお最初の10日間の測定は比較的気圧の安定している7月中旬を選び、気圧は1018 hPaから1002 hPa間で変動した。酸素分圧もそれに伴って変動したと思われるが、気圧の変動幅は1.6%程度なので酸素分圧はほぼ一定とみなした。

3. 実験結果および考察

3.1 ポリアニリン膜の作製

安定なポリアニリン膜が、モノマーであるアニリンを酸性

水溶液中で電解酸化重合して電極表面上に得られることは、IBMのDiazとLoganによって示された¹²⁾。現在までに各種電極上にポリアニリン膜を得る手法は、ほとんどこの電解重合法である。本研究でも、この電解重合法によりポリアニリン膜をITO電極上に作製した。アニリンの重合溶液を電位走査法によって電解酸化重合したときのサイクリックボルタンモグラムは、成書や解説などにもよく紹介されているが、著者らの測定の一例を図1に示す¹³⁾。初回の正方向の電位走査において+0.95 V付近に見られる酸化電流ピークは、モノマーであるアニリンが電極表面上で酸化されてカチオンラジカルが生成する反応によるものである。3回目の走査以降この酸化電流ピークは消失するが、その代わりに+0.15, +0.50, +0.77 V付近の3対の酸化還元電流ピークが見られるようになる。これらのピークは、電極上に生成したポリアニリンの酸化還元反応に起因するものである。図1の挿入図に示すように、これらのピークが電位走査回数(N)に伴って増加していくのは、電極上のポリアニリン量が増加していくことを意味している。これらの電気化学的挙動は、初回の電位走査で低分子量のポリアニリンが電極上に生成すると、そのポリアニリン自身が酸化されて分子内に発生したカチオンサイトが溶液中のモノマーを酸化し取り込みながら重合成長することを示している^{14),15)}。この固相重合成長のため、ポリアニリンは比較的高分子量のものが得られる。ポリアニリンの場合は初回の電位走査以降はほとんどこの固相重合成長でポリマーが生成するために有色のオリゴマー種の生成は見られず、重合溶液は透明である。

図1からわかるように、アニリンの酸化電流は+0.8 V付近から流れ始めるので、定電位で電解酸化重合する場合には、設定電位を+0.8 V以上にすれば同様にポリアニリン膜を得ることができる。また定電流で電解酸化重合を行ってもポリアニリン膜が得られる。しかしながら、定電位法や定電流法で電解酸化重合した場合、重合溶液がわずかながら緑色に呈色

Fig. 1 Cyclic voltammograms at 100 mV/s during the electropolymerization of aniline in 0.5 M H_2SO_4 solution containing 0.5 M aniline. (Inset) dependence of the first anodic current (i_{pa}) on the repeated potential scan number (N).

Table 1 Permeability coefficient of low and high density polyethylene and polypropylene

Polymer	Common/trade name	Density g/cm ³	Permeability coefficient (25°C) m ⁴ /(N·s)	
			Oxygen	Moisture
Polyethylene (low density)	LDPE	0.914	1.1×10^{-17}	3.5×10^{-16}
Polyethylene (high density)	HDPE	0.964	1.5×10^{-18}	4.5×10^{-17}
Polypropylene	PP	0.907	3.7×10^{-18}	1.1×10^{-16}

した。また、電極上に形成されたポリアニリン膜は電位走査法で得られた膜よりも剥離しやすかった。これはおそらく、定電位法や定電流法では電極上に成長するポリアニリン膜が常に酸化状態におかれるために、ポリアニリン膜の一部が酸化的崩壊^{16),17)}したためと考えられる。したがって、本研究において電解重合は電位走査法によって行った。また酸の種類については、用いた酸(硫酸、塩酸、硝酸、過塩素酸)の中で最も膜の成長速度が速く、電極基板との付着性が良好であった硫酸を用いることとした。さらに、ポリアニリン膜の酸化的崩壊を最小限にとどめるため、電位走査のスイッチング電位は+1.0 V、電位走査回数は鮮明な緑色の色調が得られた35回、電位走査速度は100 mV/sとした。なお、重合溶液は0.5 mol/Lのアニリンを含む0.5 mol/L 硫酸水溶液を用いた。

得られたポリアニリン膜を0.5 mol/L 硫酸水溶液に移して測定したサイクリックボルタンモグラムの積分値は、得られたポリアニリン膜の酸化還元電気を示している。ITO ガラスの洗浄が不充分である場合はポリアニリン膜の酸化還元電気量は減少し、電極表面全体に均一なポリアニリン膜が得られなかった。したがって、酸化還元電気量がほぼ等しいポリアニリン膜のみを用いて実験を行った。なお走査型電子顕微鏡(SEM)による断面観察により、酸化還元電気量がほぼ等しいポリアニリン膜の膜厚はほぼ等しいことがわかった。

3. 2 還元型ポリアニリン膜に汎用透明膜を被覆させた時間表示膜の作製

前述の条件で作製した緑色の酸化型ポリアニリン膜を無色の還元型ポリアニリン膜に転化させるために、電解還元を行った。図1から明らかなように、ポリアニリン膜を完全に還元できる電位は-0.2 V なので、酸化型ポリアニリン膜被覆電極を0.5 mol/L 硫酸水溶液中に移し、-0.2 Vにおいて電解電流がほぼ0になるまで保持した。

無色の還元型ポリアニリン膜をいくつかの酸素透過能力の異なる汎用の透明高分子フィルムを用いて封入し時間表示膜を作製した。透明高分子フィルムは酸素の透過係数を考慮して、

HDPE, LDPE, PP フィルムを選別した(表1)¹⁸⁾。表1の酸素の透過係数の値はSI単位であるm⁴/(N·s)において示した。なお膜厚が、HDPEが0.01 mmと0.03 mm, LDPEが0.03 mmと0.08 mm, PPが0.026 mmの各フィルムを使用した。

3. 3 時間表示膜の色調変化

作製した時間表示膜を空气中に暴露させ、各膜の色調の時間変化を追跡した。一例として還元型ポリアニリン膜を膜厚が0.03 mmのLDPEで封入した膜(PANI/LDPE-0.03)の色調の経時変化を、図2に示す。作製直後は無色であった膜は、1, 2, 4, 8, 10日と経過するうちにしだいに紫色-青紫色-黒紫色に呈色し、10日後の色調はもうそれ以上は変化せず保持された。それはその吸収スペクトルの経時変化(図3)からも支持された。したがって、この膜は10日までの時間表示材料として応用可能と思われる。

Fig. 3 Change in the absorption spectra of PANI/LDPE-0.03 on exposure to air for 0 (—), 1 (·····), 2 (-----), 4 (-·-·-·-), 8 (-----), and 10 days (—) .

Fig. 2 Color change of the reduced polyaniline enclosed a transparent low density polyethylene (LDPE) with the film thickness of 0.03 mm (PANI/LDPE-0.03) on exposure to air for 0 (a), 1 (b), 2 (c), 4 (d), 8 (e), and 10 days (f) .

図4は、図3の吸収スペクトルの可視領域の最大吸収波長における吸光度と空気中の暴露時間(t)との関係を示したものである。なお、吸光度(A)は、10日間の空気暴露後で最大の吸光度を示した膜の吸光度($A_{\max}$)で規格化した吸光度($A/A_{\max}$)とした。比較のために、還元型ポリアニリン膜を膜厚が異なる4種類の透明フィルム(膜厚0.08 mmのLDPE (PANI/LDPE-0.08), 膜厚0.01 mmのHDPE (PANI/HDPE-0.01), 膜厚0.03 mmのHDPE (PANI/HDPE-0.03), 膜厚0.026 mmのPP (PANI/PP-0.026))で封入した時間表示膜の結果も併せて示す。吸光度の時間変化は表1の酸素透過係数と膜厚を反映した結果となった。まず、PANI/PP-0.026がPANI/LDPE-0.03とほぼ同様の色調変化をしているので、これも10日程度の時間表示が可能である。他方、PANI/HDPE-0.01は約30日程度で図2(f)の色調となったため、1ヶ月程度の時間表示に適していると思われる。PANI/LDPE-0.08とPANI/HDPE-0.03は、約3ヶ月経過の後でも図2(f)の色調までには呈色せず、まだ色調変化が継続したのでさらに長期の時間表示膜となりえと予想される。

なお図2において、4～7日に最大吸収波長の吸光度に変曲点が見られる。これはポリアニリン中の湿度変化を反映していると思われる。ポリアニリンには吸湿性があり、ポリアニリンの色調はポリアニリンが吸収した水分のpHにも依存する。図2において水蒸気の透過性が高いフィルムほど吸光度に変曲が顕著であるのも、吸光度の変曲点がポリアニリンの吸収した水分によることを指示していると思われる。

なお、PANI/LDPE-0.03, PANI/LDPE-0.08, PANI/HDPE-0.01, PANI/HDPE-0.03, PANI/PP-0.026はそれぞれ3試料ずつ作製し、各膜の色調の時間変化を測定した。各膜とも着色村が見られたが中心部の全体のほぼ70%の面積の部分はほぼ同じ結果となった。図2, 図4, 図8のデータはその中心部60%程度の部分の測定結果である。

Fig. 4 Time dependence of the absorbance at the maximum absorption wavelength (A) of PANI/LDPE-0.03 (●), PANI/PP-0.026 (○), PANI/LDPE-0.01 (□), PANI/LDPE-0.08 (■), and PANI/HDPE-0.03 (△) on exposure to air. The A value is normalized by dividing the maximum value ($A_{\max}$) for PANI/LDPE-0.03 at 10 days ($A_{\max}$).

3. 4 色調変化のメカニズム

酸性水溶液中における保持電位によるポリアニリン膜の色調変化はECDとして利用できるため多く報告されている。その吸収スペクトル変化も多く報告されているが、ここでITO電極上に作製したポリアニリン膜もほぼ同様の吸収スペクトル変化となった(図5)。ポリアニリンは酸性水溶液中のみで導電性を示すため、電位による色調変化は酸性水溶液中でしか行えない。ポリアニリンはその高分子鎖中にアミンおよびイミン窒素原子を有するために、酸塩基平衡が存在する。ポリアニリンの pK_a は3.5付近なので⁷⁾、それらの窒素原子はpHが3.5以下の酸性水溶液中でプロトン化されている。酸化によってポリアニリンの高分子鎖の窒素原子上に発生したカチオンラジカルやカチオンなどの正電荷はこのプロトン化と溶液中から取り込まれたアニオンによって非局在化されて、安定な導電体となる¹⁹⁾。MacDiarmidらは、この酸性水溶液中における各酸化状態におけるポリアニリンの色調と分子構造については図6のように報告している²⁰⁾。酸化されるとともに分子骨格中にキノイド構造が増加し、完全酸化体においてはベンゼノイド構造とキノイド構造が同数のパーニグラニンとなる。酸性水溶液中では、ポリアニリンはプロトン化され溶液中のアニオンを取り込むため、高分子鎖中に発生したカチオン種は非局在化により安定化される。図6の(f)はMacDiarmidらによって示された(c)のプロトン化状態の構造である。この構造では各窒素原子上の正電荷が+0.5になるように共鳴して安定化する。

ここで作製した還元型のポリアニリンは無色であるため、ほとんどプロトン化されていない図6の(a)の構造を多く有していると思われる。また、酸化過程は水溶液中ではないので、プロトン化やアニオンの取り込みは行われない。したがって、完全に酸化された状態は図6の(e)の構造を多く有していると思われる。図6の(a)から(e)の構造は、あくまで代表的な酸化状態を示したものである。実際は、(a)から(e)の構造が混在しながら還元状態から酸化状態に変化していくと予想される。また、その過程で高分子鎖にカチオンラジカルなども発生すると考えられる。

Fig. 5 Absorption spectra of the polyaniline film under polarization in 0.5 M H_2SO_4 aqueous solution.

ポリアニリンの可視光領域の光吸収は、 $\pi-\pi^*$ バンドギャップ間に形成されたチオン種などのキャリア(ポーラロンあるいはバイポーラロン)のバンド吸収によるものである²¹⁾。本研究で作製した還元型ポリアニリンの呈色過程は、プロトン化やアニオンの取り込みなどは生じないので、そのバンドモデルとして適当なものは図7に示すようなものと考えられる²²⁾。下部のポーラロンバンドは半分電子で占有されている状態にある。したがって、1～6の遷移が考えられる。図3や図5における450 nm以下の吸収は4の遷移に、図5における770 nm付近の吸収は2の遷移に、図3における550～610 nm間の吸収は6の遷移に帰属される²³⁾²⁴⁾。図3において、呈色過程が進行するにつれて最大吸収波長が長波長側に移行している。これはおそらく、高分子鎖中に発生したカチオン種が多くなるにつれて、分子内および分子間で共鳴による非局在化が生じているものと考えられる。

Fig. 6 Typical unit molecular structure of polyaniline from the fully reduced form (a) to the fully oxidized form (e). (Bottom: (f)) The protonated and anion-doped form of the form (c).

Fig. 7 Electronic levels and low-energy optical transitions for polaron and bipolaron states.

3. 5 色調変化の速度

われわれは、還元型のポリアニリンの呈色が、酸化された箇所が2次的に広がっていくパーコレーション機構で進行することを明らかにした²⁴⁾。その場合、吸光度は時間の対数に比例して増加する。図4の $A/A_{\max}$ を $\log t$ について再プロットしたものを図8に示す。図から明らかなように、いずれの場合もほぼ直線関係にあり、パーコレーション機構であることがわかる。この関係より、10日で呈色が完了したPANI/LDPE-0.03とPANI/PP-0.026以外のPANI/HDPE-0.01やPANI/LDPE-0.08については、表示可能な時間を類推することもできる。

4. 結 言

安価で作製も容易で耐久性がある導電性高分子であるポリアニリンの色調変化を時間表示材料に利用することを試みた。無色の還元型ポリアニリン膜を、酸素透過能力の異なる3種類の汎用透明性フィルム(LDPE, HDPE, PP)で封入することによって表示時間の制御を試みた。その結果は、以下のようによまとめられる。

- (1) アニリンを硫酸水溶液中で電位走査法による電解酸化重合を行うことで、ITO ガラス電極上に安定なポリアニリン膜を作製した。この膜を、硫酸水溶液中で電解還元することによって無色の還元型ポリアニリン膜を得ることができた。
- (2) 得られた還元型ポリアニリン膜を酸素透過能力が異なる5種類の汎用透明高分子フィルム(HDPE(膜厚:0.01 mm), HDPE(膜厚:0.03 mm), LDPE(膜厚:0.03 mm), LDPE(膜厚:0.08 mm), PP(膜厚:0.026 mm))で封入し5種類の時間表示材料を作製した(PANI/HDPE-0.01, PANI/HDPE-0.03, PANI/LDPE-0.03, PANI/LDPE-0.08, PANI/PP-0.026)。
- (3) 色調と吸収スペクトルによる評価から、PANI/LDPE-0.03とPANI/PP-0.026が10日までの時間表示が可能であること、PANI/HDPE-0.01が約30日程度までの時間表示が

Fig. 8 Logarithmic time dependence of $A/A_{\max}$ for PANI/LDPE-0.03 (●), PANI/PP-0.026 (○), PANI/HDPE-0.01 (□), PANI/LDPE-0.08 (■), and PANI/HDPE-0.03 (△) on exposure to air.

可能であること, PANI/LDPE-0.08 と PANI/HDPE-0.03 は、約 3 ヶ月以上の時間表示が期待できることがわかった。

(4) 作製した時間表示材料の色調はバイポーラロンバンドの遷移によること, および呈色過程はパーコレーション機構に従うことがわかった。

今後は、封入する汎用高分子フィルムの種類や膜厚を選別することにより、多様な時間表示材料の作製が可能と期待される。また、ポリアニリン以外の色調変化を示す導電性高分子の利用により、異なる色調変化で時間表示することも可能と思われる。さらに化学重合で得られる粉末白色状のポリアニリンを用いれば、汎用透明高分子とブレンドすることにより時間表示テープなどの作製なども可能になり、応用範囲はさらに展開できることと期待される。

(Received December 21, 2012 ; Accepted June 30, 2013)

文 献

- 1) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977).
- 2) 山下和男, 木谷 皓 ; 導電性有機薄膜の機能と設計, p.89 (共立出版, 1988).
- 3) 緒方直哉 ; 導電性高分子, p.74 (講談社, 1990).
- 4) P. Chandrasekhar ; *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, p.19 (Kluwer Academic Publishers, 1999).
- 5) T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds ; *Handbook of Conducting Polymers*, p.85 (Marcel Dekker, 1998).
- 6) T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura ; *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 419 (1984).
- 7) A. Kitani, J. Yano, K. Sasaki ; *J. Electroanal. Chem.*, **209**, 227 (1987).
- 8) J. Yano, K. Ogura, K. Kitani, K. Sasaki ; *Synth. Met.*, **52**, 21 (1992).
- 9) J. Yano, H. Hirayama, Y. Harima, A. Kitani ; *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B506 (2010).
- 10) J. Yano, K. Terayama, S. Yamasaki ; *Synth. Met.*, **85**, 1381 (1997).
- 11) J. Yano, K. Terayama, S. Yamasaki, K. Aoki ; *Electrochim. Acta*, **44**, 337 (1998).
- 12) A. F. Diaz, J. A. Logan ; *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 111 (1980).
- 13) J. Yano, T. Kohno, A. Kitani ; *J. Solid State Electrochem.*, **13**, 1441 (2009).
- 14) J. Yano, K. Yoshikawa, A. Kitani ; *Anal. Sci.*, **13**, 741 (1997).
- 15) 矢野 潤, 吉河研一, 木谷 皓 ; 分析化学, **46**, 343 (1997).
- 16) T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura ; *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 293 (1984).
- 17) A. Kabumoto, K. Shinozaki, K. Watanabe, N. Nishihara ; *Synth. Met.*, **26**, 349 (1988).
- 18) 日泉ポリテック株による実際の測定値.
- 19) J. Chiang, A. G. MacDiarmid ; *Synth. Met.*, **13**, 193 (1986).
- 20) W. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid ; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 2285 (1986).
- 21) T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds ; *Handbook of Conducting Polymers*, p.596 (Marcel Dekker, 1998).
- 22) P. J. Foot, R. Simon ; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22**, 1598 (1989).
- 23) Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger ; *Synth. Met.*, **32**, 263 (1989).
- 24) E. M. Geniès, M. Lapkowski ; *J. Electroanal. Chem.*, **220**, 67 (1987).
- 25) J. Yano, K. Terayama, S. Yamasaki, K. Aoki ; *Electrochim. Acta*, **44**, 337 (1998).