

水溶性色素を用いた着色導電性高分子膜の作製と評価

加藤正樹^{*1}、吉元昭二^{*2}、牧 俊一^{*3}

Synthesis and Evaluation of Colored Conductive Polymer/Water Soluble Dye Composite Films

Masaki KATO, Shoji YOSHIMOTO and Shun-ichi MAKI

Research and Development Division, AITEC^{*1}

Industrial Technology Division, AITEC^{*2,*3}

モノマーと色素の混合溶液を用いて電解重合することにより、導電性高分子(PPy、PEDOT)とイオン性色素を複合化した着色導電性高分子膜を作製することができた。膜の色調は導電性高分子と色素の色調が重なったものとなり、色素/モノマー比に大きく依存した。膜の表面状態は複合化する色素により粒状や多孔質状に変化した。また、色素存在下では、製膜速度が大幅に向上する現象を見いだした。得られた着色導電膜の導電率は、色素によって異なり、膜の表面状態等が影響していると考えられた。

1. はじめに

ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)、ポリピロール(PPy)などの導電性高分子材料は、簡易なプロセスで合成が可能であり、また空気中においても比較的安定で取扱いの自由度が大きい¹⁾ことから、様々な分野での応用が検討されている。しかし、これら導電性高分子は、高導電率、電気化学的に活性でドーブ/脱ドーブによる特性制御が可能という特徴がある一方、溶媒に不溶かつ熱にも不融であり成形・加工性に劣るため、実用的な応用分野は制限されており、主に薄膜としての応用が中心である。薄膜は化学酸化重合法あるいは電解重合法によって容易に作製でき、条件を適切に制御すれば自立膜の作製も可能であるため、これまでに、機能コンデンサーの電極材料、導電性高分子をコーティングしたフィルムによる帯電防止膜、電場により膜の色調や濃淡が変化するエレクトロ・クロミック膜への応用等が検討され^{2),3)}、一部では実用化も行われている。

しかしながら、例えば導電性高分子を用いた帯電防止膜やエレクトロ・クロミック膜としての利用を考えた場合、これらの薄膜は可視光透過性である一方、色調、コントラスト、酸化還元電位等が導電性高分子の種類によって決まってしまう、それらの自由度が小さいという問題点がある。

従って、導電性高分子の種類を変えることなく色調やコントラストの自由度が増せば、例えば酸化還元電位が大きく変化しないので駆動条件等を変えることなく様々

な色調を利用できる等、新たな長所の発現が期待できる。また、これまでの研究から、導電性高分子膜中に分子サイズの大きな界面活性剤等をドーパントとして取り込んだ場合、分子サイズの小さなドーパントの場合に比べて、膜の柔軟性や安定性が改善される⁴⁾ことが知られている。色素の分子もまた嵩高い分子であるので、同様の効果も期待できる。

そこで、本研究では、電解重合法による導電性高分子の合成時に、水溶性色素を導入することによって複合膜を作製し、膜の色調等の自由度の拡大を試みるとともに、製膜状態や導電性の変化を、反応条件、微構造観察及び電気的特性から検討した。

2. 実験方法

2.1 原料

ベースとなる導電性高分子にはPPyおよびPEDOTの膜を化学酸化重合法により合成して用いた。

原料モノマーとして、市販のピロール(Py)(東京化成、99.0%)、エチレンジオキシチオフェン(EDOT)(Aldrich、99.0%)を入手時の状態で使用した。支持電解質には、過塩素酸リチウム(関東化学、98.0%)を入手時の状態で使用した。溶媒には蒸留水を使用した。

複合化する色素には、水溶性色素としてアシッド・レッド(AR:三栄源エフエフアイ)、プリリアントブルーFCF(BB:三栄源エフエフアイ)、銅クロロフィリンナトリウム(CCN:クロロンG、日本葉緑素)、プリリア

ント・イエロー（BY:和光純薬）、サンセット・イエロー（SY:三栄源エフエフアイ）を入手時の状態で使用した。

製膜する際の基板には、ITOガラス（フルウチ化学）およびSiウェハーを使用した。ITOガラス板は、エタノール中で超音波洗浄したものを使用した。

2.2 導電性高分子複合膜の作製

まず、蒸留水20mlにモノマーを10～50mmol/lの濃度となるように投入し、マグネチック・スターラーで撹拌して均一に混合した。次に、支持電解質として、過塩素酸リチウムを10～50mmol/lの濃度となるように混合、撹拌した。その後、更に撹拌しながら、色素を1～10mmol/lとなるように混合して均一溶液とし、製膜用混合溶液を得た。

製膜は、電解重合法により行った。図1に装置の概要を示す。調製した溶液を3ツ口フラスコに移した後、サイクリックボルタムメトリー装置（CV、BAS製CV-1B）を用いて、作用極にITOガラス基板、対極にPt板、参照電極にAg/AgCl電極を用いて、各電極を液中に浸して5～10回の多重掃引を行って、ITOガラス基板上に色素を複合化した導電性高分子薄膜を作製した。掃引電位の範囲は+1.0V～-0.4V、電位掃引速度は50～500mV/sとした。また、反応中の電位、電流値はA/D変換インターフェースのついたコンピュータを用いてデータ化し、I-VプロットすることによりCV曲線を得た。

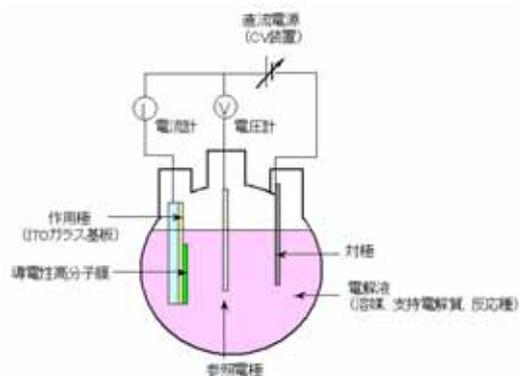


図1 電解重合法の概要

2.3 複合膜のキャラクタリゼーション

複合化した導電性高分子薄膜の面積は、膜をスキャナ（EPSON GT-6000U、200dpi）で撮像して画像化し、プログラム（Scion Corp.、Scion Image）で処理して求めた。得られた値から多重掃引時の電流値を電流密度（mA/cm²）に換算した。膜の表面状態は、SEM（日立・S-3000NA）により観察した。膜の導電率は四探針法抵抗率測定装置（共和理研・K-705RS）により測定した。

また、膜の色調は、可視光吸収スペクトルを分光光度計（日立・U-4000）により、400nm～850nmの範囲で測定して評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 色調に対する色素の複合化効果

モノマーおよび色素の水溶液を用いた電解重合法により、PPy、PEDOTの着色導電性膜を得ることができた。

図2にPPy、図3にITO基板上に作製したPEDOTの着色膜の例を示す。いずれも溶液組成は、モノマー濃度：10mmol/l、支持電解質濃度：20mmol/l、色素濃度1mmol/lを用いた。電位掃引速度は、50mV/sの条件で行った。

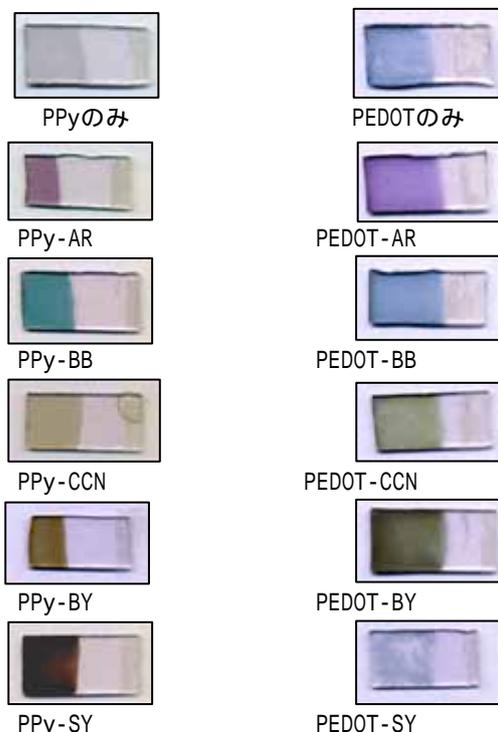


図2 PPyおよび色素複合化PPy膜

図3 PEDOTおよび色素複合化PEDOT膜

PPy、PEDOTのどちらも、電解重合時に共存した色素が複合化され、着色した導電性高分子膜が得られた。PPyの場合には、用いた5種類の色素全てにおいて、着色膜を得ることができた。しかし、PEDOT膜の場合は、SYを共存した場合のみ、製膜状態は不均一で、かつ着色も明確ではなかった。このことから、色素は導電性高分子膜のドーパントあるいは着色剤として機能するだけでなく、導電性高分子膜の重合反応にも何らかの影響を与えていると考えられる。着色の自由度は高く、例えばARの導入によって、本来は濃青色のPEDOT膜を赤～紫色に着色することも可能であった。得られた膜の可視光

透過特性の測定結果から、膜の色調はPPyもしくはPEDOT膜の可視光吸収と、色素の可視光吸収が重なったものであった。

得られた膜を用いて支持電解質液中でCV測定を行ったところ、CVの電位によって色調の可逆的变化が観察されたことから、着色膜の場合も導電性高分子膜の酸化還元に伴う色調変化が起こることが分かった。CV測定を複数回繰り返しても、膜からの電解液中への色素の脱離は少量であった。従って、色素は主にドーパントとして膜に複合化するとともに、その大きな分子サイズのために導電性高分子膜の還元時における膜からの色素の脱離が緩慢になっていると推定された。

支持電解質液中で着色は製膜用混合溶液の色素/モノマー比が1/500程度でも明確で、目視観察できた。また、この比を変化させることによって膜の着色濃度を変化させることが可能であった。従って、元来が呈色している膜のために着色膜の色純度はあまり良くないものの、溶液組成を調整することにより改善可能と考えられる。

3.2 膜の表面性状

次に、色素の導入による膜の表面状態の変化を調べるため、着色膜のSEM観察を行った。

図4、図5、図6に色素なしの膜およびBBおよびCCNを複合化したPEDOT膜の表面SEM像を示す。製膜時の調製条件は図3のものと同様である。



図4 未着色PEDOT膜 SEM像

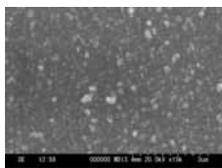


図5 PEDOT-BB膜 SEM像

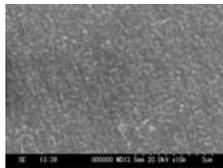


図6 PEDOT-CCN膜 SEM像

色素を複合化した着色膜では、色素なしの場合に比較して、膜の表面状態が大きく変化するとともに、変化の様子も複合化した色素の種類によって異なることがわかった。PEDOTの場合、未着色膜は比較的平滑な表面を示している。一方、ARまたはBBを複合化した場合には粒状に、CCNを複合化した場合には表面が多孔質上に変化

した。また、BYの場合には膜全体に多くの細かな亀裂が観察された。このような現象は、界面活性剤を複合化した導電性高分子膜において知られており、分子サイズの大きなドーパントが膜中に取り込まれると生じることのある現象であることが知られている⁵⁾。本研究で用いた色素は、いずれも分子量が大きく分子サイズも大きいと考えられるため、類似の現象が生じているものと推定される。しかし、色素ごとの変化が非常に大きく、例えば膜中での色素分子の配向等、導入機構が異なることも考えられ、更に詳細な検討が必要である。

3.3 製膜速度に対する色素の効果

また、PPy、PEDOTともに、色素の存在下で電解重合を行った場合、特にモノマー酸化時の電流密度が大幅に増大するとともに、膜が生成する速度も大幅に向上するという現象が観察された。図7(a)および(b)、図8(a)および(b)にPPyおよびPPy-BBの電解重合後の膜および電解重合時のCV多重掃引曲線について、電位掃引速度50mV/sと200mV/sの例を示す。製膜時の溶液組成等は図2のものと同様である。グラフ中、1~5の値はCV電位の掃引回数を示す。

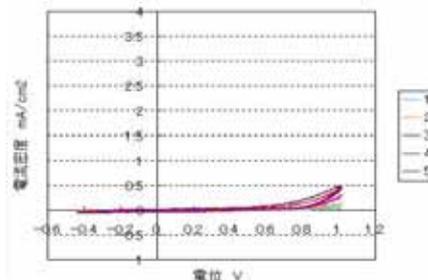


図7(a) PPyのCV多重掃引曲線 (電位掃引速度50mV/s)

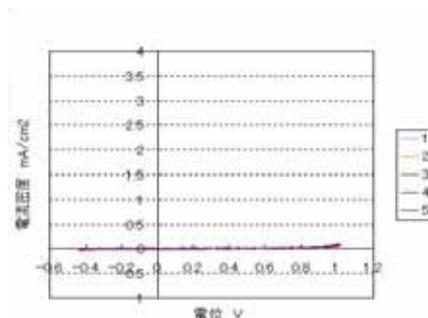


図7(b) PPyのCV多重掃引曲線 (電位掃引速度200mV/s)

PPyのみの場合、CV多重掃引時の電位掃引速度を高くすることに伴って、最大電流密度は低下し、生成した膜の膜厚も薄くなった。Pyモノマーの酸化電位は約1Vで

ある⁶⁾ことから、CV曲線の酸化側における(約+1.0V)最大電流密度は、PyのPPyへの重合反応速度として考えることができる。電位掃引速度200mV/s以上では、膜生成はごく僅かしか認められなかった。電位掃引速度の増加に伴って最大電流密度が低下したのは、モノマーの酸化電位近辺を通過する時間が短くなるため、重合反応が十分に進行できなくなるためと考えられる。

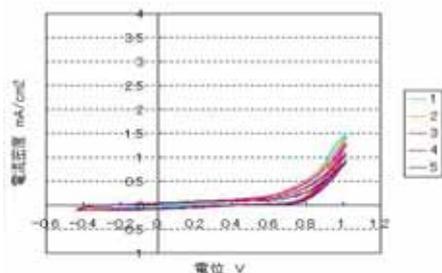


図 8 (a) PPy-BBのCV多重掃引曲線
(電位掃引速度50mV/s)

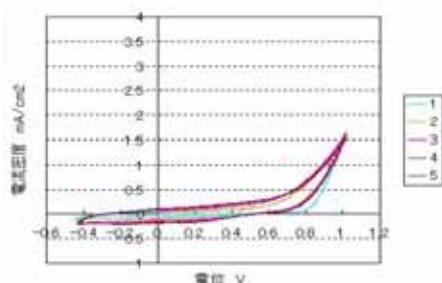


図 8 (b) PPy-BBのCV多重掃引曲線
(電位掃引速度200mV/s)

一方、色素(BB)が存在する場合には、モノマー酸化電位における電流密度が数倍に増加し、膜の成長も極めて速くなる現象が観察された。色素と支持電解質のみの溶液を用いてCV測定を行うと、色素の酸化還元起因すると考えられる電流ピークが観察されるが、その電流密度はごく僅かで、例えばBB 1 mmol/lの場合で0.1mA/cm²以下であった。従って、単にモノマーの酸化重合と色素の酸化による電流値が加算されたものではないと考えられる。また、電位掃引速度を変化させた場合、PPyのみの場合には最大電流密度が大きく低下したのに対して、PPy-BB系ではほとんど影響を受けず、掃引速度500mV/sとした場合でも、明確に着色膜の生成が観察された。この現象は、PPy、PEDOTの両方で、かつ、増大の程度は異なるものの全ての色素において観察され、混合溶液の色素/モノマー比が大きい場合に、より顕著であった。Pyのみの場合と異なり、色素存在下で最大電流があまり変化せず、速い電位掃引速度でも膜が生成する理由として、(1)複合化した色素とモノマーあるい

は重合した導電性高分子との相互作用によりモノマーの物質輸送が大きく促進される、(2)色素分子自身も酸化・還元能を有しており、液中で電子メディエーターとして触媒的に働きモノマーが間接電解された、等が推定されるが、更に詳細な検討が必要である。

得られた着色導電膜の導電率測定を行った結果、複合化する色素によって異なる値が得られた。今回は、ITO膜上の薄膜であること、測定値の補正に必要となる正確な膜厚が測定できなかった等の理由から、必ずしも正確な値とは言えないものの、0.01~0.4S/cmの範囲であった。傾向としては、AR、BBは比較的高い値(0.2~0.4S/cm)を示し、CCN、BY、SYは比較的低い値(0.01~0.15S/cm)を示した。従って、導入した色素ごとに異なる複合膜の表面状態も、膜の導電率に影響を与えていると推定される。しかし、製膜条件を適切に制御すれば、着色膜でも無着色の膜とほぼ同等の導電率を有する膜が得られる可能性は高いと考えられる。

4. 結び

電解重合法による導電性高分子の合成時にイオン性色素を導入して複合膜を作製し、膜の色調等の自由度の拡大を試みるとともに、製膜状態や導電性の変化を反応条件および微構造観察、電気的特性から検討した。その結果、モノマーと色素の混合溶液を用いて電解重合することにより、PPyもしくはPEDOTと色素を複合化した着色導電性高分子膜が作製できた。膜の色調は導電性高分子と色素の色調が重なったものになるとともに、色素/モノマー比にも大きく依存し、膜の表面状態は複合化する色素により粒状や多孔質状に変化した。また、色素存在下では、製膜速度が大幅に向上する現象を見いだした。得られた着色導電膜の導電率は、色素によって異なり、膜の表面状態等が影響していると考えられた。

文献

- 1) H.Masuda, K.Kaeriyama, *Synthetic Metals*, **69**, 513-514 (1995)
- 2) 山本隆一, *電気化学*, **62**(4), 296-299 (1994)
- 3) 吉野 勝美, 小野田 光宣, *高分子エレクトロニクス*, コロナ社, 88-99 (1996)
- 4) A.Bhattacharya *et al.*, *Polymer*, **37**, 19, 4375-4382 (1996)
- 5) M.Omastova *et al.*, *Synthetic Metals*, 135-136, 437-438 (2003)
- 6) B.Grunden *et al.*, *Polymer*, **36**, 3, 559-563 (1995)