

金色光沢を示す導電性高分子ポリアニリンの合成に世界で初めて成功

金色の光沢を示す導電性高分子ポリアニリンの合成に世界で初めて成功しました。この金色ポリアニリンは、電気化学重合および高電圧スパーク処理による前駆体微粒子の作成と、これに続く化学重合法による2段階合成により得られ、その反射スペクトルは、金属Au（金）と極めてよく似ています。

物質は、その作成方法や加工条件によって、同じ物質でも異なる特性が引き出されることがあります。ポリアニリンは水中で合成可能な導電性高分子で、通常は濃い緑色を示します。しかしながら、本研究では、1段階目に短時間の電気化学重合、高電圧スパーク処理などで微粒子を作成し、その後の2段階目に化学重合を行うことにより、金色の光沢を示すポリアニリンの作成に成功しました。この金色ポリアニリンの電気伝導度はポリアセチレンに比べると低く、大きな電流を送電することに向きませんが、微小な有機半導体薄膜デバイスなどへの発展性があると考えられます。

今回開発した金色ポリアニリンは、金とよく似た反射スペクトル形状を示します。しかしながら、導電性高分子ポリアセチレンの金属光沢が、分子内で高密度に π 電子が密集することにより生じる自由電子型のプラズマ反射に基づくのに対し、この金色ポリアニリンでは、導電性を担うキャリアーであるポーラロンと表面の光沢の組み合わせにより金属光沢が生じることが推察されました。

研究代表者

筑波大学 数理物質系

後藤 博正 准教授

研究の背景

ポリアセチレンは、最初に 1958 年にナッターにより黒色粉末として合成された高分子です。導電性高分子として知られていますが、当初は導電性はありませんでした。白川英樹筑波大学名誉教授は、合成法の工夫によって、飴色の金属光沢を示すポリアセチレンフィルムを作成し、さらに 1977 年には、ハロゲンドーピングによって金属に匹敵する導電性を有するポリアセチレンの作成に成功しました。これは、作成方法や加工条件によって、同じ物質でも異なる特性が引き出されることを示唆しています。

一方、ポリアニリンも導電性高分子であり、水中で合成できる簡便性や、比較的高い電気伝導性をもつことから、研究対象としても多用されています。ポリアニリンは合成金属とも呼ばれ、電子的に金属のような振る舞いをするのが報告されていますが、金属のような光沢はなく、濃い緑色の物質です。ところが、著者は、ポリアニリンの水中合成の実験中、誤って水に不溶なトルエンを添加したまま反応を進行させたところ、生成物のごく一部が金色の光沢を示していたことから、すべての導電性物質は合成条件によって金属光沢を示すのではないかと仮説に至りました。

研究内容と成果

本研究では、金色光沢を示すポリアニリンの合成を試みました。金色のポリアニリンは、微細なポリアニリンの球状組織が生長過程で融合して生成すると考えられることから、まず、前駆体となる微粒子の核を調製しました。水中に溶解したアニリンモノマーに、短時間の電気化学重合^{注1)} (図 1 左) および高電圧スパーク^{注2)} の照射 (図 1 右) を行い得られるアニリンオリゴマー (分子量の低いアニリンの重合体) の微粒子、もしくは、ポリスチレン-ポリアニリングラフト共重合体微粒子^{注3)} を用い、これを核として、過硫酸アンモニウムの添加による化学重合^{注4)} (化学的酸化重合) を行いました。重合反応が進むにつれて溶液の色は水色から金色へと変化し、その領域が広がっていきました (図 2)。このようにして形成された金色の領域をガラス基板上に写し取ると、金色のポリアニリン薄膜が得られました。顕微鏡観察でも、この金色が確認できました (図 3)。また、このポリアニリン薄膜は、金属 Au (金) とよく似た反射スペクトルを示しました。反射色 (光が物質表面で反射して見える色) は目視で金色であり、透過色 (物体を透過した光によって見える色) は緑色または紫色でした。この発色の特徴も、金属 Au と同様です。

さらに、金色の光沢が生じるメカニズムを調べました。金色ポリアニリン薄膜の近赤外可視域におけるバンド間遷移は、赤色の領域で高い反射率を示しました。ポリアニリン層の赤色反射は、主鎖内に存在するラジカルとホール (擬似的に正の電荷を持つと見なされる部分) の対であるポーラロン^{注5)} の反射とポリアニリン表面の平滑で艶の形状との複合効果によるものと考えられます。さらに、ポリアニリンの金色の反射については、誘電率の波長依存性に基づくローレンツモデル^{注6)} により解釈しました。このメカニズムは、同様に金属光沢を示す導電性高分子であるポリアセチレンのような、金属 Au 中の自由電子のプラズマ反射^{注7)} によるものとは異なります。

また、長時間にわたって重合反応を行うと、最終的に紫色の金属反射色を示すポリアニリン薄膜も得られました (図 4)。これをアンモニア処理すると金色の反射に変化したことから、この現象を「酸化-還元金属的クロミズム現象」と名付けました。この金色ポリアニリンの電気的な物性を調べるために、低温で電気抵抗の測定を行なった結果、三次元的にキャリアが移動する 3D-バリエブルホッピング^{注8)} 現象が生じることが分かりました。しかし、この電気伝導度はポリアセチレンに比べると低く、大きな電流を送電することに向かないため、微小な有機半導体薄膜デバイスなどへの発展性があると考えられます。さらに、電気化学トランジスタを作成し、これが機能すること、および交流電気伝送性も確認しました。

この金色ポリアニリンは、室温、大気下で、水中反応により安全で簡便に合成でき、通常のビーカーの他（図5）、どのような形状の容器でも作成可能です。デモンストレーションとして、丸底フラスコ（図6左）やクラインの壺^{注9}内（図6右）で合成を行いました。

今後の展開

今回の研究成果を踏まえ、今後、導電性高分子を用いた、新しい金属色染色法やコーティング法の開発を行う予定です。

参考図

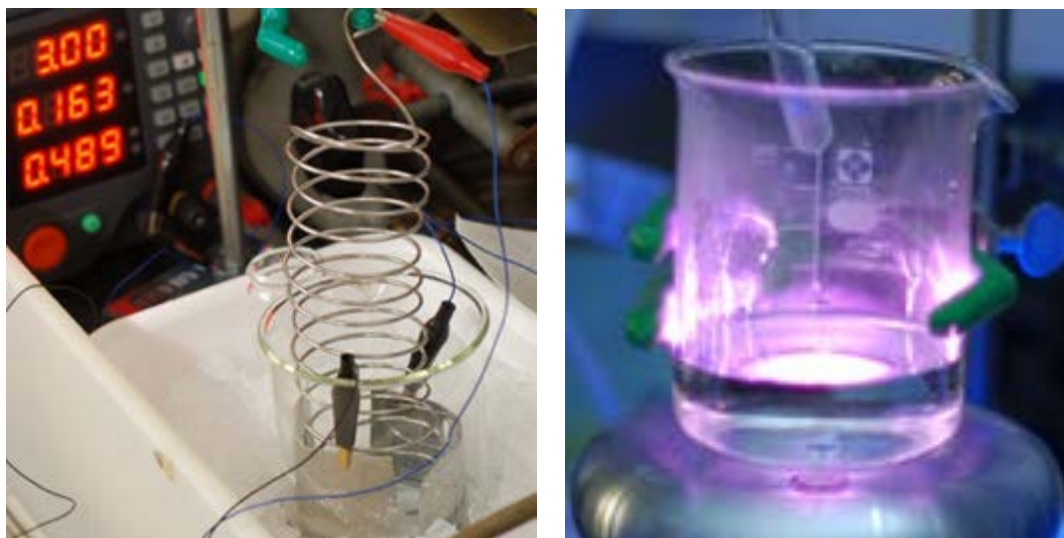


図1 金色ポリアニリンを合成するための第一段階反応

（左）電気化学反応による微粒子の作成。この場合、+と-の電極を換えても再現性良く微粒子が作成できる、（右）高電圧スパークによるポリアニリン微粒子の作成。

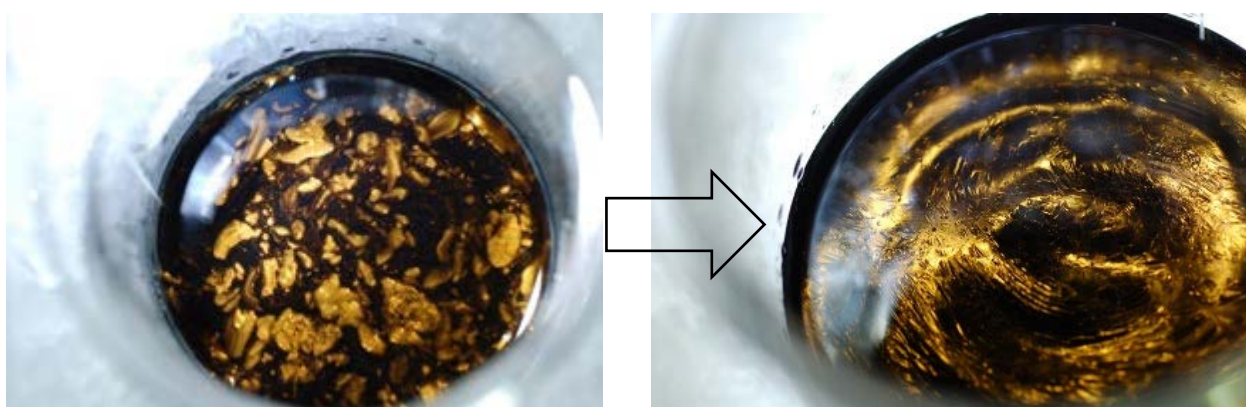


図2 第二段階での化学重合による金色ポリアニリンの生成の様子

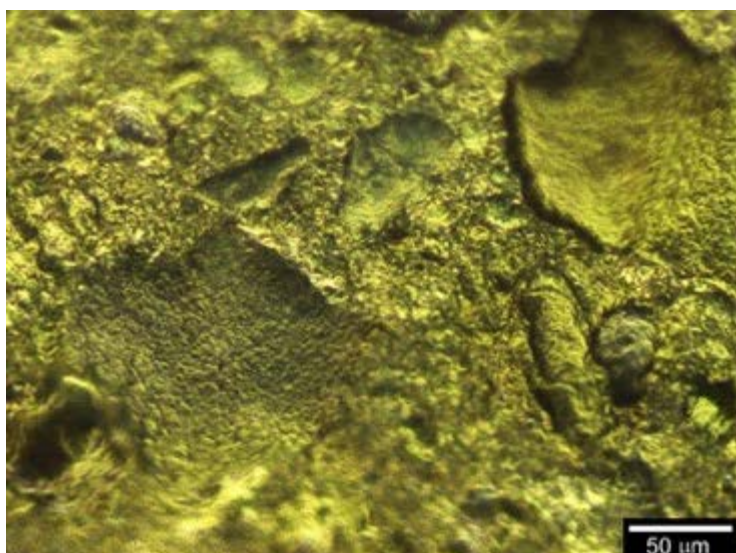


図3 金色ポリアニリンの顕微鏡写真



図4 長時間（24時間）の重合による紫色のポリアニリンの生成

（左）ビーカー側面、（右）ガラス板で紫色のポリアニリン薄膜をすくい取って引き上げる様子。反応液表面はポリアニリンの紫色の光反射が見られる。透過光によるガラス板上のポリアニリン薄膜の色は緑を示す。

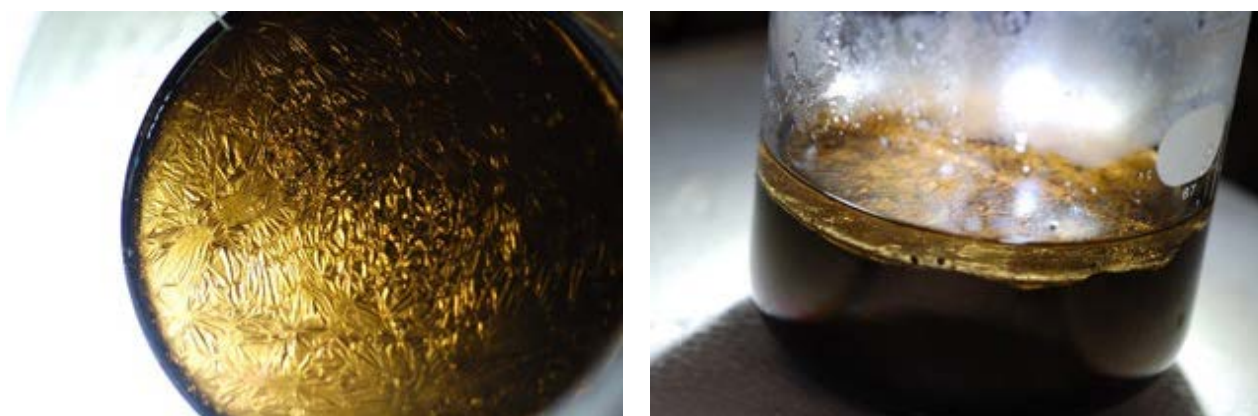


図5 ビーカーで作成した金色のポリアニリン。（左）ビーカー上面、（右）ビーカー側面。

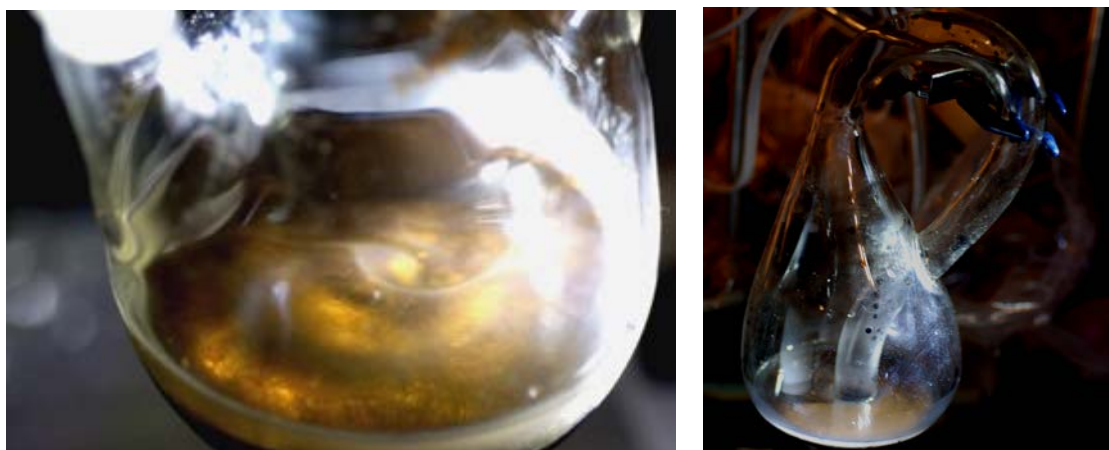


図6 フラスコ中（左）およびクラインの壺内（右）での金色ポリアニリンの合成

用語解説

注1) 電気化学重合

モノマーを含む溶液に電位を印加することにより電極表面上で重合反応が生じ、重合体を得る方法。

注2) 高電圧スパーク処理

テスラコイルなどから高電位を照射し、溶液を処理する方法。

注3) ポリスチレン-ポリアニリングラフト共重合体

ポリスチレンの分子鎖から枝分かれするようにポリアニリンの分子鎖が結合した構造をもつ共重合体。

注4) 化学重合

溶液中で触媒や酸化剤により重合反応を行うこと。アニリンの化学重合では酸化剤としてペルオキシ二硫酸アンモニウムを用いる。

注5) ポーラロン

負電荷のラジカル（電子）と正電荷のチャージ（ホール）がセットになったもので、導電性高分子において電気伝導を担う準粒子。

注6) ローレンツモデル

固体を電気双極子（特定の距離に離れている正負の電荷対）の集まりとして捉え、電気双極子の振動をバネに例えたモデルと考えると、光の共鳴がこのバネの伸び縮みを起こし、屈折率が変化する（波長依存性）。屈折率が大きいほど、光沢度が高くなる。

注7) プラズマ反射

金属内を移動する自由電子の平均的な振動周波数（プラズマ周波数）が光の波長より短い場合に生じる現象で、光を反射する。鏡の反射は銀のプラズマ反射である。波長がプラズマ周波数より低い（エネルギーが小さい）光は反射し、高い（エネルギーが大きい）ものは透過する。高分子でも、共役連鎖を長くして π 電子が移動できるようになると、プラズマ反射により金属光沢が生じる。

注8) 3D-バリアブルレンジホッピング

導電性高分子では、ポーラロンが高分子主鎖内を一次元的に移動し、電気伝導をもたらす。このとき隣接した別の高分子鎖が近接すると、ホッピングするように高分子鎖間で電子の移動が生じる三次元的な電気伝導のこと。

注9) クラインの壺

境界や表裏の区別を持たない特殊な曲面の一種。巧妙なガラス工作により作成できる（本研究で用いた容器は筑波大学工作センター作成）。

掲載論文

【題名】 Preparation of Golden polyaniline and interpretation with a Lorentz model
【著者名】 Hiromasa Goto
【掲載誌】 Next Materials (Elsevier), Open access
【掲載日】 2025年3月11日
【DOI】 10.1016/j.nxmater.2025.100582

研究資金

なし。

問合わせ先

【研究に関すること】

後藤 博正 (ごとう ひろまさ)

筑波大学数理物質系物質工学域 准教授

URL: http://www2.ims.tsukuba.ac.jp/~gotoh_lab/

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp