

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22560300

研究課題名(和文) 節点数制御に基づく導電性高分子の形態制御

研究課題名(英文) Morphological control of conductive polymers based on node number control

研究代表者

小野田 光宣 (Onoda, Mitsuyoshi)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80128785

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：電解重合法による導電性高分子合成の特徴的な成長形態について検討した。成長形態はラジカルカチオンのカップリング反応、それに続く脱プロトン化反応と深く関係しており、使用する支持電解質や溶媒の種類や濃度によって劇変する。すなわち、親電子置換カップリング反応が支配的になると三次元成長が、ラジカルカップリング反応が支配的となると二次元成長が観測される。更に、重合時の定電流の値を変えることにより容易に成長形態を制御でき、導電性高分子を用いたニューロン型素子による分子通信研究へと展開が可能となる指針が得られた。本研究では成長形態を利用した分子通信素子や生体親和性バイオ回路の作製について検討した。

研究成果の概要(英文)：Conductive polymers are a strong contender for making electronic circuits. The growth pattern in conductive polymer synthesis by the electrolysis polymerization method was examined. The growth pattern is deeply related to the coupling reaction of the radical cation and the deprotonation reaction following it, and changes suddenly depending on the kind and concentration of the supporting electrolyte and the solvent used. That is, when the electrophilic substitution coupling reaction becomes predominant, the three-dimensional growth form is observed and when the radical coupling reaction becomes predominant, the two-dimensional growth morphology is observed. In addition, the growth pattern can be comparatively easily controlled by changing the value of the polymerization constant current, and it is considered that the indicator and development for biocircuit research with neuron-type devices made of conjugated polymers was obtained.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード：界面電気化学現象 導電性高分子 電解重合 電解重合反応機構 成長形態制御 節点数制御 フラクタル 重合条件

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 分子素子を実現する上で最も基礎的で重要な4項目(機能分子の材料化、機能分子の集積化、電子遷移を制御する分子系の組立、分子レベルでの構造制御)に焦点を当て、最も有効な手段となる電解重合法に注目して、機能性有機材料として期待されている導電性高分子の有機電解合成を中心に、電解重合法と反応機構、電解重合膜の機能応用例などについて述べ、界面電気化学現象の研究の現状を通じて分子エレクトロニクスに対するその重要性和役割について指摘する。特に、電解重合反応がラジカル生成、それに続くカップリング反応と脱プロトン反応を基本としており、導電性高分子のフラクタル成長形態との関係を明確にしたいと考える。

(2) 生体エレクトロニクスへの展開と言うことも十分期待できる。例えば、導電性高分子を金属、すなわち電極として利用することを考えてみると、導電性高分子と生体細胞との親和性は重要となる。このような導電性高分子が金属と比較して高い生体適合性を有するならば、医用生体工学における新しい人工臓器材料としての機能応用が期待され、導電性を有することから人工視覚、人工聴覚あるいは人工網膜などに用いられる体内埋め込み型神経刺激電極の開発を基本とする神経インタフェース技術の新たな展開、進展が考えられる。

## 2. 研究の目的

(1) 電解重合のフラクタル成長形態は、自然界の様々なところで見られるが、神経線維、特にニューロンの先端部の形とも類似している。従って、広葉状の導電性高分子をニューロンの核部に対応させると、針葉導電性高分子はニューロンの樹状突起(軸策)とみなせる。この知見をもとに特定の枝を選択的に成長させ、針葉状導電性高分子の先端同士を接触させることができる。接続される針葉状導電性高分子の本数、長さ、太さなどは重合条件に依存する。現状では、広葉状導電性高分子のどの箇所から針葉状導電性高分子が発生するかは特定できないが、フラクタル成長の形状、方向、大きさなどは制御可能になっている。このような接続を多数のニューロン型導電性高分子間で行えば、ネットワーク化が行われ、ニューラルネットワークを形成する素子となる。ニューロン型導電性高分子では、特定の枝を選択的に成長させてニューロン先端(針葉状導電性高分子)同士を接触し、ドーブあるいは脱ドーブに伴う導電性の変化を利用して情報の符号化を行い、分子通信類似の情報受信システムの構築を行う。

(2) 導電性高分子を生体エレクトロニクス材料として展開する上で最も基礎的で重要な導電性高分子と生体細胞との親和性について述べる。これまで、数多くの導電性高分子

が合成されているが、ポリピロール(PPy)やポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、PEDOTなどはドーブ状態がもっとも安定で、環境安定性に優れ、比較的高い導電率を有しているため非常に魅力的な材料である。本研究では、体内埋め込み型神経刺激電極の開発を目的として、PPy膜やPEDOT膜の生体親和性について神経細胞培養実験を行い評価した。作製したPPy膜あるいはPEDOT膜上でマウスから抽出した線維芽細胞(L929)を培養し、その生存、成長を観察した。また、マウスから抽出した筋芽細胞(C2C12)についても培養実験を行った。

## 3. 研究の方法

(1) 生体機能としての分子シンクロナイゼーションを人工的に構築することができれば、人工筋肉の実現も可能であると考えられる。導電性高分子をフラクタルの形態で成長させると、フラクタル成長は生体の神経系におけるニューロン類似の形態をしているので先端同士を接続することにより情報を伝送することが可能であろう。言い換えれば、外部刺激によりこの接続を制御することができれば、分子を介した情報通信システムの構築が可能になる。いずれにしても、反応点では電極との電子の授受を伴うモノマーと電解質イオンそれに溶媒が関与するダイナミックな分子の動きがあるはずである。問題を複雑にしているのは、電解重合が電極近傍の限られた場所で進行する不均一系の反応であり、反応点へのモノマーや電解質イオンの供給を考えなければならないことがあげられる。電解重合のフラクタル成長形態は、自然界の様々なところで見られるが、神経線維、特にニューロンの先端部の形とも類似している。従って、広葉状の導電性高分子をニューロンの核部に対応させると、針葉導電性高分子はニューロンの樹状突起(軸策)とみなせる。この知見をもとに特定の枝を選択的に成長させ、針葉状導電性高分子の先端同士を接触させることができる。接続される針葉状導電性高分子の本数、長さ、太さなどは重合条件に依存する。現状では、広葉状導電性高分子のどの箇所から針葉状導電性高分子が発生するかは特定できないが、フラクタル成長の形状、方向、大きさなどは制御可能になっている。このような接続を多数のニューロン型導電性高分子間で行えば、ネットワーク化が行われ、ニューラルネットワークを形成する素子となる。ニューロン型導電性高分子では、特定の枝を選択的に成長させてニューロン先端(針葉状導電性高分子)同士を接触し、ドーブあるいは脱ドーブに伴う導電性の変化を利用して情報の符号化を行い、分子通信類似の情報受信システムの構築を行う。すなわち、針葉状導電性高分子はニューロンの軸策に対応するので、核部に対応する広葉状導電性高分子との間でシナプス類似の動きをさせることができる。針葉状導電性高分子が発

生する箇所と節点数を確実に制御する技術の開発が鍵となるので、電気化学的性質からの検討が中心となる。

(2) 導電性高分子膜上での培養実験は、電解重合過程で導電性高分子膜表面に付着したり、内部に含有している不純物(未反応モノマー、反応過程で生成されるオリゴマーなど)を除去するため、ITO 導電性ガラス基板から PPy, PEDOT を剥離することなく蒸留水、アセトニトリル、エタノールで十分洗浄し、乾燥した。ディッシュに導電性高分子被覆 ITO 導電性ガラス基板を入れ、継代を実行した。

#### 4. 研究成果

(1) PPy の成長形態の制御：針 - 平板不平等電界下で針電極を陽極として電解重合を行うと、高電界部の針電極先端から PPy の重合を開始し、時間経過につれて PPy は対向平板電極に向かって成長しながら特有の形態を示しながら重合が進行する。溶媒を炭酸プロピレン(PC)、支持電解質を(n-Bu)<sub>4</sub>p-TS 0.01 mol/l とし、Py 濃度を 0.01 および 0.1 mol/l として調製した二つの重合液(10 ml)を用意し、PPy 成長の様子を観察した。

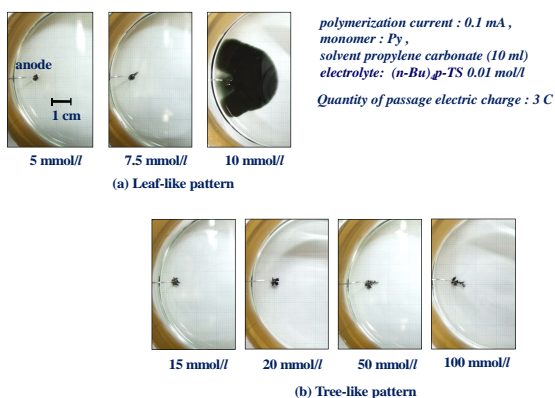


図 1. PPy 成長形態の様子

図 1 は、Py 濃度を種々変化して通過電荷量 3C で観測した PPy の成長形態の様子を示す。Py 濃度が 10~15 mmol/l 付近を境界として、PPy 成長形態は大きく二つに分かれている。すなわち、低 Py 濃度では dish 底面を面状に広がる二次元的な広葉状の成長形態が観測され、高 Py 濃度では成長形態が変わり、dish 底面ではなく、電解液中を三次元的に広がる樹枝状の PPy 成長形態が観測される。溶媒を propylene carbonate としたとき、Py 濃度が 10 ~ 15 mmol/l で劇的に形態が変化していることから類推して針葉状と広葉状の中間の形態をつくりにくいと思われる。一方、溶媒を acetonitrile とした時には、propylene carbonate の場合と比較して形態変化は緩やかである。この事実は溶媒の種類によって形態変化が微妙に異なることを示唆している。

電解重合では、支持電解質を解離しなけれ

ばならないので極性溶媒を用いる必要がある。溶媒の極性を示す一つの物理量であるドナー数は、溶媒と SbCl<sub>3</sub> (ルイス酸) との複合体の生成エンタルピーであり、ドナー数の大きな溶媒ほどルイス酸と強く相互作用する。言い換えれば、ドナー数は溶媒の塩基性(求核性)を示す物理量で、Gutmann により提案されている。Py のような塩基性の高いモノマーは、CH<sub>3</sub>CN, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN など実験したほとんど全ての溶媒で PPy の生成が認められる。すなわち、ドナー数が大きな溶媒ほど反応中間体であるラジカルカチオンと強く相互作用し、これを安定化して重合の選択性がある。しかし、ドナー数の小さな溶媒中では反応中間体であるカチオンラジカルは溶媒和されずに高い活性をもち、可溶性副産物を生成するため PPy の重合効率も低くなる。溶媒の塩基性がモノマーのそれよりも小さな場合には、導電性高分子は得られるが、モノマーの塩基性を超える溶媒では中間体のラジカルカチオンはモノマーではなく溶媒と相互作用し、重合反応が進まなくなる。このように生成したラジカルカチオンは、溶媒との相互作用の過程を経てラジカルカチオン同士あるいはラジカルカチオンとモノマーのカップリング反応が起こっていると考えられる。

4 種類の溶媒 (CH<sub>3</sub>CN, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) と 3 種類の電解質 ((n-Bu)<sub>4</sub>p-TS, (n-Bu)<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, (n-Bu)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>) を用いて電解重合した PPy 薄膜の導電率と重合に用いた溶媒のドナー数の関係を示す。PPy 膜の導電率は、(n-Bu)<sub>4</sub>p-TS ではドナー数に関係なく数十 S/cm であるが、(n-Bu)<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, (n-Bu)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> を電解質とした場合の PPy 膜の導電率は、ドナー数依存性が顕著に表れた。

p-TS の塩基性物理量である pKa 値をドナー数に換算すると、約 30 であり使用したすべての溶媒より塩基性が強い。従って、反応中間体であるラジカルカチオンからの脱プロトン反応はアニオンである p-TS が担っていると考えられる。しかし、PPy の成長形態は Py の濃度に依存する。すなわち、モノマーの濃度が比較的濃い場合は針葉状で電解液中に、逆に比較的薄い場合は dish 底面を広葉状に成長する。言い換えれば、PPy の成長形態はモノマーの濃度に依存するので、カップリング反応機構が成長形態の差(針葉状あるいは広葉状)として現われていると考えられる。すなわち、モノマーの濃度が濃い場合は、モノマー M とラジカルカチオン M<sup>+</sup> の、モノマーの濃度が薄い場合には、M<sup>+</sup> 同士のカップリングが生じていると推論できる。

(2) PPy の生体適合性：コラーゲン無被覆ディッシュに L929 線維芽細胞を蒔いたのち、その増殖過程を観察した結果である。細胞はディッシュ表面上で増殖し、96 時間後にはディッシュ全面に細胞が増殖している。同様の実験を PPy 被覆および PEDOT 被覆 ITO 導電性ガラス基板をディッシュに入れ、PPy 膜

上および PEDOT 膜上に L929 線維芽細胞を蒔いて増殖過程を観察した。ディッシュを用いた培養実験と同様に 24 時間後、細胞はこれら導電性高分子膜上に接着し増殖していることが分かる。96 時間後には導電性高分子膜一面に細胞が増殖していた。導電性高分子膜の有するドーパントは、PPy 膜で TBABr、PEDOT 膜で TBABF<sub>4</sub> と異なるが、細胞の増殖にはドーパントの種類の影響はない。

単位面積当たりの細胞含有量はコラーゲン無被覆ディッシュで培養した場合、わずかに多いが、培養4日間でTBABrドーパントPPyとTBABF<sub>4</sub>ドーパントPEDOTの両方の培養細胞の間で顕著な差は認められない。この曲線の傾きから求めた細胞数の倍加時間は、コラーゲン無被覆ディッシュ上で培養した場合、約23～28 時間であった。市販のコラーゲン被覆ディッシュ上でも倍加時間は23 時間前後となることが報告されている。一方、電解重合法で得たPPy 膜上およびPEDOT 膜上でも、倍加時間は約25 時間前後と求まり、市販されている培養ディッシュと同様に良好な培養基質であると考えられる。

(3) バイオ回路作製の試み:導電性高分子は電子回路を作製する材料として有力である。その考え方は、二つあり、一つは分子レベルの回路作製の可能性、もう一つは大面積の回路が安価でできる。回路へのイオン性キャリアは回路の性質に新たに加わる。このようなことを念頭に置いて、上述の成果(1)および(2)からバイオ回路の作製を試みた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

M.Onoda, Morphological Control of Conductive Polymers Utilized Electrolysis Polymerization Technique: -Trial of Fabricating Biocircuit-, Applied Biochemistry and Biotechnology, 査読有, doi: 10.1007/s12010-014-1008-x, 2014.

小野田光宣, 阿部弥生, 多田和也, 川北悠介, 藤里俊哉, 宇戸禎仁, 生体エレクトロニクス材料としての導電性高分子, 電気学会, 電気学会論文誌 C, 査読有, 2012, Vol.132, No.9, 1422-1428

M.Onoda, Culture experiments on conductive polymers, IOP Science, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 2012, Vol.358, 012004 (10pages)

岡田昌之, 多田和也, 小野田光宣, 電解重合法による導電性高分子の成長形態の制御, 査読有, 電気材料技術懇談会電気材料技術雑誌, 2011, Vol. 1, 41-47

M.Onoda, M.Okada, and K.Tada, Morphological control of conjugated polymers, Elsevier, Physics Procedia, 査読

有, 2011, Vol.14, No.3,124-133

小野田光宣, 岡田昌之, 多田和也, 電気化学的手法によるポリピロールの形態制御, 査読有, 2011, Vol.131, No.6, 433-438

小野田光宣, 阿部弥生, 多田和也, 川北悠介, 藤里俊哉, 宇戸禎仁, マウス線維芽細胞培養実験による導電性高分子の生体親和性, 高分子学会, 高分子論文集, 査読有, 2010, Vol.67, No.10, 590-595

[学会発表](計5件)

小野田光宣, 岡田昌之, 電気化学的重合法を用いた導電性高分子の形態制御, 平成 25 年電気学会電子・情報・システム部門大会講演論文集, GS11-6 (2013 年 9 月 4~6 日, 北見工業大学) .1659-1664

M.Onoda, Biocompatibility of conductive polymers based on experimental study of culture for mouse fibroblast and myoblast, 5<sup>th</sup> International Conference on Mechanics of Biomaterials and Tissues (ICMoBT 2013) December 8 ~ 12, 2013, Melia Sitges Hotel Congress Centre, Sitges, Spain, O2.4

小野田光宣, 導電性高分子と生体エレクトロニクス材料, (社)電気学会誘電・絶縁材料研究会, DEI-12-41 (鳥栖, 2012 年 2 月 17 日, 産総研九州センター) 1-6

小野田光宣, 岡田昌之, 多田和也, 導電性高分子の成長形態と制御, 平成 23 年電気学会基礎・材料・共通部門大会講演論文集, III-6, 2011, 123-128.

M.Onoda, Y.Abe and K.Tada, Culture Experiments for Mouse Fibroblast using Conductive Polymers, Proceedings of 2011 International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM 2011), September 6-10, 2011, Kanbaikan Hall, Doshisha University, Kyoto, Japan, B-3, .27

[図書](計1件)

M.Onoda, New Fabrication Techniques of Conductive Polymer/Insulative Polymer Composite Films for Printed Electronics, "New Developments in Polymer Composites Research" (Editors: Stephan Laske and and Andreas Witschnigg) (Nova Science Publishers, Inc., October, 2013) Chapter 3, 67-149

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野田 光宣 (ONODA Mitsuyoshi)  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：80128785

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：