

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	タンデム超音波乳化法を利用した疎水性モノマーのナノエマルジョン溶液の創製と電界重合への応用
Title(English)	
著者(和文)	中林康治
Author(English)	koji Nakabayashi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9305号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種類:課程博士, 審査員:跡部 真人,大坂 武男,北村 房男,富田 育義,稲木 信介,淵上 壽雄
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9305号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成25年度博士論文

タンデム超音波乳化法を利用した疎水性モノマーの
ナノエマルジョン溶液の創製と電解重合への応用



物質電子化学専攻 跡部研究室

中林康浩

内容

第1章 序論.....	1
1-1. はじめに.....	2
1-2. エマルション.....	2
1-3. 超音波とは.....	4
1-4. 超音波乳化.....	7
1-5. 超音波乳化を利用した電解合成プロセス.....	8
1-6. 本論文の構成.....	9
1-7. 参考文献.....	12
第2章 タンデム超音波乳化法を利用した透明ナノエマルション溶液の調製.....	14
2-1. 緒言.....	15
2-2. 結果と考察.....	17
2-2.1. 疎水性モノマー（EDOT）の超音波乳化.....	17
2-2.2. タンデム超音波乳化処理によるエマルション溶液の調製.....	20
2-2.3. タンデム超音波乳化処理における超音波照射条件の検討.....	22
2-2.4. モノマー液滴の安定性.....	25
2-2.5. 支持塩無添加のタンデム超音波乳化法.....	27
2-2.6. 汎用性の検討.....	28
2-3. 結論.....	31
2-4. 実験項.....	32
2-4.1. 試薬.....	32
2-4.2. 実験装置.....	32
2-4.3. 実験手順.....	33
2-5. 参考文献.....	34

第3章 タンデム超音波乳化法を活用する電解重合膜の作製	35
3-1. 緒言	36
3-2. 実験結果および考察	40
3-2.1. ナノエマルジョン溶液を利用した電解合成	40
3-2.2. 電解重合膜の表面観察	40
3-2.3. 電解重合膜の膜厚測定	42
3-2.4. 電解重合膜の光透過率測定	44
3-2.5. 電解重合膜の電気伝導度測定.....	45
3-3. 結論	47
3-4. 実験項.....	48
3-4.1. 試薬	48
3-4.2. 実験装置	48
3-4.3. 電解重合膜の作製	49
3-4.4. 電解重合膜の表面観察	50
3-4.5. 膜厚測定	51
3-4.6. 光透過性測定	51
3-4.7. 電気伝導度測定.....	52
3-5. 参考文献.....	53
第4章 タンデム超音波乳化法を利用するテンプレート電解重合	55
4-1. 緒言	56
4-2. 実験結果および考察	60
4-2.1. アセトニトリルを溶媒としたテンプレート電解重合	60
4-2.2. PEDOT ナノシリンダーのテンプレート電解合成.....	63
4-2.3. PEDOT ナノシリンダーの断面観察.....	64
4-2.4. PEDOT ナノシリンダーの走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察	65

4-2.5.	汎用性の検討	68
4-3.	結論	70
4-4.	実験項.....	71
4-4.1.	試薬	71
4-4.2.	実験装置	71
4-4.2.1.	鋳型を備え付けた白金電極の作製.....	72
4-4.2.2.	SEMによる形状観察.....	73
4-5.	参考文献.....	75
第5章 タンデム超音波乳化法を利用した固体型色素増感太陽電池の創製		76
5-1.	緒言	77
5-2.	実験結果および考察	83
5-2.1.	正孔輸送層の選定	83
5-2.2.	ピロール誘導体の水に対する溶解性の検討	83
5-2.3.	<i>N</i> -Propylpyrrole のリニアスイープボルタンメトリー	84
5-2.4.	Poly(<i>N</i> -propylpyrrole)のリニアスイープボルタンメトリー	86
5-2.5.	テンプレートとなるチタニア膜の表面観察	87
5-2.6.	タンデム超音波乳化.....	88
5-2.7.	<i>N</i> -Propylpyrrole の電解重合膜の観察.....	90
5-2.8.	色素の選定.....	92
5-2.9.	エマルジョン溶液を用いた光電解重合	94
5-2.10.	固体型色素増感太陽電池の性能評価.....	97
5-3.	結論	100
5-4.	実験項.....	101
5-4.1.	試薬	101
5-4.2.	実験装置	102

5-4.3.	<i>N</i> -Propylpyrrole のリニアスイープボルタンメトリー	103
5-4.4.	Poly(<i>N</i> -propylpyrrole)のリニアスイープボルタンメトリー	103
5-4.5.	<i>N</i> -Propylpyrrole のタンデム超音波乳化処理	103
5-4.6.	<i>N</i> -Propylpyrrole の光電解重合	104
5-4.7.	色素増感太陽電池の作製.....	104
5-4.8.	色素増感太陽電池の性能評価.....	108
5-5.	参考文献.....	109
第 6 章	総括	110

第 1 章

序論

1-1. はじめに

水と油のように互いに混ざり合わないものが、どちらか一方の中に分散している状態を「乳化」といい、乳化状態にあるものを「エマルション (emulsion)」という。エマルションという言葉は「乳をしぼる」という意味のラテン語「emulsus」を語源としており、乳脂肪の直径数 μm の油滴が水に分散した牛乳は最も身近なエマルションである。エマルションは、食品、医薬品、化粧品、印刷、塗料、インク、石油などの多様な産業分野で広く使用されている[1]。

ところで近年では、直径が 20~200 nm 程度の液滴を分散させた「ナノエマルション」が注目を集めている[2-7]。液滴サイズのナノ化に伴って、ナノエマルションには通常のエマルションには見られない様々な特性が現れる。例えば、通常のエマルションは牛乳のように白濁しているが、ナノエマルションは透明あるいは半透明になる。また、ナノエマルションは液滴サイズの小ささを活かして、機能性化粧品、ドラッグデリバリー、電子材料などの様々な分野で盛んに研究されている。

ナノエマルションの作製法については種々検討されているが、本論文では超音波乳化法に焦点を当てた。具体的には、周波数の異なる超音波を逐次的に媒体に照射することで界面活性剤を用いることなくナノエマルションを調製した。また、得られたナノエマルション溶液を利用した精緻なナノ材料の合成も実施した。

1-2. エマルション

エマルションは、互いに溶解し難い 2 種の液体において、一方が外相 (連続相)、他方が内相 (分散相) となって比較的安定な系を形成している状態である[8-9]。エマルションは、油と水との 2 相の組み合わせであるが、それらは 2 種類に大別できる。水媒体中への油滴の分散 (oil-in-water (O/W) エマルション) と、オイル中への水滴の分散 (water-in-oil (W/O) エマルション)

1-3. 超音波とは

今日における社会には超音波技術が広く、多様に浸透している。産業界、工業界で利用される洗浄や非破壊検査、各種の加工をはじめとし、医療機関での診断や治療、海洋科学や水産技術で利用される水中通信や計測、また、一般家庭における小型洗浄器や加湿器など非常に多岐にわたっている。また電気製品や時計などでは、ほとんど気づくことなく超音波を利用している場合も多い。超音波は「周波数が 20 kHz を超える音波、もしくは弾性振動」と定義される。本来超音波というものは、人に聞こえない程の高い音を意味したものであり、人間の耳の能力を基準にした分類である。一般的に人間の聴覚は、20 Hz～20 kHz の空気振動を音として感じる。これを可聴音といい、さらに 20 Hz 以下の人に聞こえない音を超低周波音波という。すなわち音波は周波数の低い方から超低周波音波、可聴音、超音波の 3 つに分類される。超音波はあらゆる気体、液体、固体の中を伝わる。そのうち気体は音速が最も低く、 $200\sim 400\text{ m s}^{-1}$ 程度であることが多い。液体では $1000\sim 2000\text{ m s}^{-1}$ のものが大部分である。それに対し、固体は最も音速が早く、ずり弾性があるため縦波の他に横波も伝わる[13]。

光、熱などのエネルギーが化学結合の開裂や生成を伴うような化学反応を直接駆動できるのに対して、音波のエネルギーが分子レベルで反応種に直接作用することは本質的にはあり得ない[14]。このことは例えば、水中での音波の波長を考えれば明らかである。水中での音速は約 1500 m s^{-1} であり、常用される超音波の周波数範囲はおおよそ $20\text{ kHz}\sim 10\text{ MHz}$ であることから、その波長は $0.015\sim 7.5\text{ cm}$ 程度と分子の大きさに比べて遥かに大きく、分子と直接的に作用することはできない[15]。

超音波がどのような機構で化学反応を引き起こすのかについて、その詳細はよくわかってはいないが、超音波の照射により物質が受ける化学的作用はキャビテーション現象という 2 次的現象によってもたらされるといわれている。キャビテーション現象とは液体中に縦波を伝播させると分子が縦方向（波の進行方向に対して）に振動することにより周期的な密度勾配が生じ、溶液中

では Fig. 1-2 に示す様に高圧域と低圧域が生まれる。低圧部分が液体の分子間力を上回るほど十分に陰圧になった時に、小さな気泡（キャビティ）が形成され、気泡は圧力の変動に伴い膨張と収縮を繰り返したのちに圧壊する。この一連の流れをキャビテーション現象という。圧壊は極めて短時間に断熱的に起こり、局部的又は瞬間的に超高温（数千度）、超高压（数千気圧）の極限反応場を作り出すとともにマイクロ流と呼ばれる極微小な溶液の流れを生じる。キャビテーション発生の条件は、圧力が十分低く、気泡の成長時間が十分あり、かつ気泡角が安定に存在することが必要である。通常の溶液は注意深く精製した液体でも溶存気体や微量なイオンや有機物を含むため不均一核形成によるキャビテーションが発生する。また、Fig. 1-3 に示すように固-液界面近傍でキャビティが圧壊する際には、固体側からの圧力がバルク側からの圧力よりも小さいためにキャビティは界面方向にひずみ、その結果、界面方向へ向けて超高速流（数百 m s^{-1} ）が発生することが知られている。

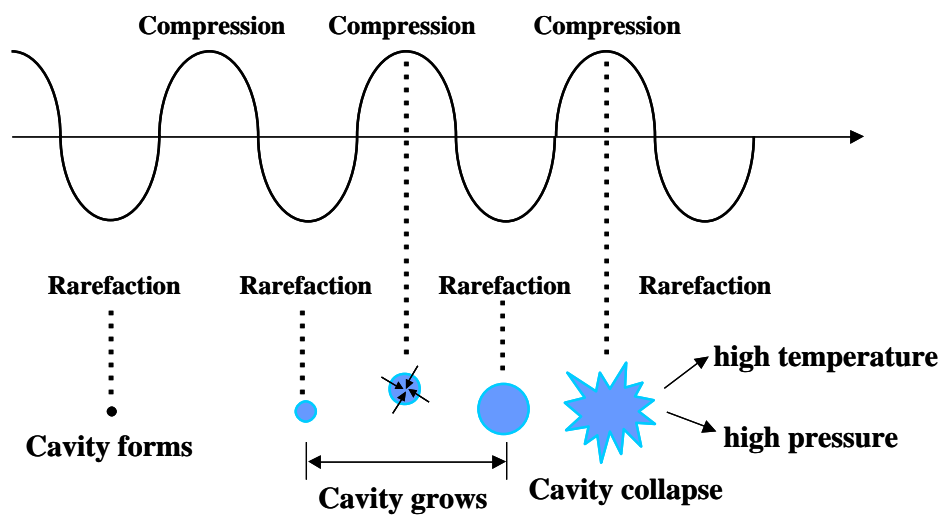


Fig. 1-2 Illustration of a cavitation phenomenon.

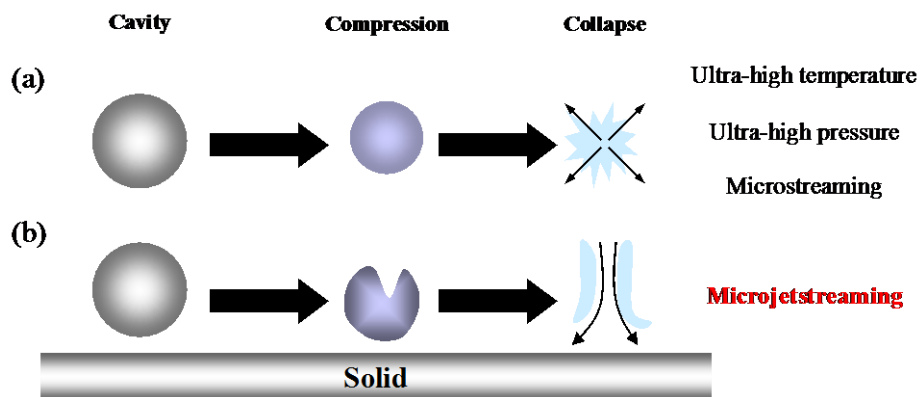


Fig. 1-3 Collapse of a cavitation bubble. (a) Symmetrical collapse of a cavitation bubble in bulk solution. (b) Asymmetrical collapse of a cavitation bubble in a liquid-solid interface.

このようなキャビテーションが有する特異的な効果を合目的に利用することで、従来法では成し得なかった化学反応の加速や反応制御の達成がこれまでに多数報告されている[16-31]。これらはすなわち、音という物理エネルギーを外部から印加することで化学反応を制御したことを示すものであり、従来とられてきた反応条件検討によってもたらされる反応の制御とは一線を画す全く新しい反応制御法といえる。

ところで、超音波が有する特異的な作用効果として分散効果というものが知られている。超音波を利用した分散技術の工業的な応用自体は古くから知られており、現在では化粧品、食料品などの身近な製品への利用から新素材、エネルギー分野に至るまで産業界で幅広く用いられている[23-25, 32]。以下に超音波分散技術の代表的な作用効果ならびにその実用例を示す。

1-4. 超音波乳化

超音波乳化法は、水と油のように互いに混ざり難い2相液系に対して、超音波を照射することにより分散乳化液（エマルジョン溶液）を瞬間的に作ることができる[13]。超音波乳化法の歴史は古く、現在では化粧品、食料品などの身近なものへの利用から新素材、エネルギーへの応用にもおよんでいる。超音波乳化法は、界面活性剤などの乳化剤を用いることなく短時間の処理で安定した乳化状態が得られることを最大の特徴としており、環境に優しい乳化技術といえる。この乳化機構はFoglerらにより詳細に検討され Fig. 1-4 に示すような2段階で進行することが明らかにされている[33-34]。第1段階では相分離している液-液界面にキャピラリー波が発生し、印加した超音波の振動振幅が臨界値を超える、すなわち剪断応力が界面張力を超えると相界面の波頭は破断し液滴が生成する。第2段階では、この液滴が超音波ホーン振動面に衝突した際にホーン先端面上に生じたキャビテーションの衝撃波により破碎されて微粒化する。超音波の乳化作用により生じる有機物の液滴は100~1000 nm サイズ程度と、機械攪拌等により形成されるもの（通常 μm オーダー以上）に比べ格段に小さく、しかも溶液中で安定に存在することができる。

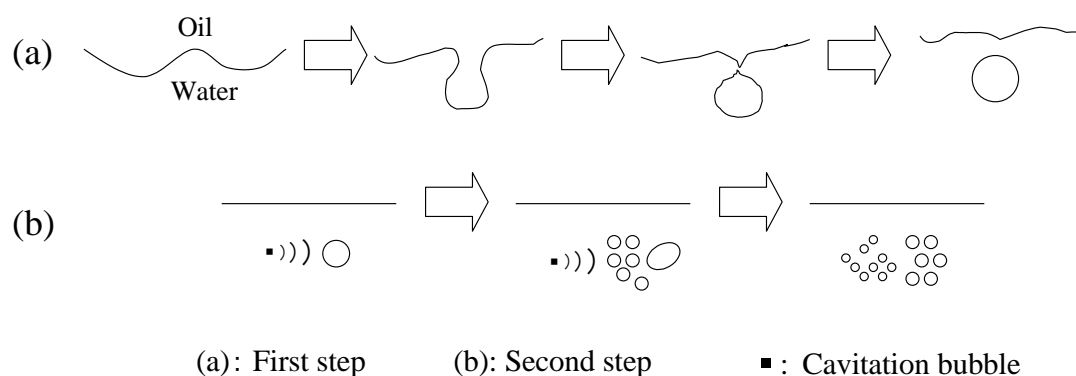


Fig. 1-4 Illustration of the emulsification process by ultrasonication.

1-5. 超音波乳化を利用した電解合成プロセス

水-有機溶媒などの液-液不均一系システムにおける相間移動触媒反応では、互いの相が接触している相境界の部分でしか反応が進行しないため、一般に反応速度は非常に遅い。従って、反応速度を上げるためには、いかに広大な相間の接触面積を稼ぐかが鍵となる。超音波の乳化作用により形成されるエマルジョン溶液は先にも述べた通り nm オーダーサイズの液滴から成るためその界面積は極めて広い。従って、これを相間移動触媒反応に用いることで反応速度の改善が期待できる。実際、超音波の乳化作用を利用することで、機械攪拌に比べ著しく反応速度が増大することが報告されている[35]。例えば、単純なケトンのアルキル化反応を例にとると、ベンジルフエニルケトンのベンジル化が超音波照射下では 0°C、10 分で目的のアルキル化体が定量的に得られるが、機械攪拌条件下ではわずか 10%しか得られない。その他のメチル化やブチル化でも、超音波照射と機械攪拌では反応速度に大きな差が認められ、超音波による乳化作用を援用することの有用性が示されている。

また、浅見らは、水電解液中において 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) の電解酸化重合反応におよぼす超音波乳化作用の効果について検討している[36-37]。この実験では、超音波の乳化作用により EDOT モノマーを水電解液中へ微細な液滴として分散させ、本来必須とされる界面活性剤やレドックス・メディエーターを用いることなく水電解液中での円滑な電解反応を行うことに成功している。この研究は、超音波照射によってもたらされる乳化液を利用した導電性ポリマーの新規合成法であり、超音波乳化技術が材料合成へ応用できる一例を示している。

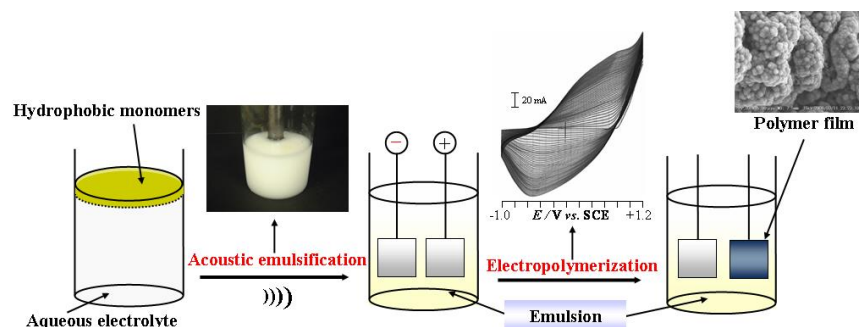


Fig. 1-5 Schematic illustration of the electropolymerization of water-insoluble monomers in aqueous electrolytes using acoustic emulsification.

1-6. 本論文の構成

前述のように、超音波の分散効果は魅力的な要素を多分に含んでいると言える。本研究では、超音波の有する乳化作用に焦点を絞り、以下に示す2つの実験を実施した。

(1) タンデム超音波乳化法の確立とナノエマルジョン溶液の作製

超音波の乳化作用により生じる有機物の液滴は nm オーダー程度と、機械攪拌等により形成されるもの（通常 μm オーダー以上）に比べ格段に小さく、しかも溶液中で安定に存在することができる。しかしながらその液滴径は数百～数千 nm であり、精密なナノ材料の合成や迅速な相間移動触媒反応への応用は困難であった。そこで本研究では、水と油が互いに混合した溶液に対し、逐次的な超音波照射（20 kHz \rightarrow 1.6 MHz \rightarrow 2.4 MHz）を行うタンデム超音波乳化法によって、従来の超音波乳化法では達成しえなかった液滴の微細化、エマルジョン溶液の透明化を目指した（Fig. 1-6）。タンデム超音波乳化法は、化学的な分散剤などに頼らずにモノマー液滴の微細化、透明化を行うものであり、環境に優しい超音波乳化技術といえる。

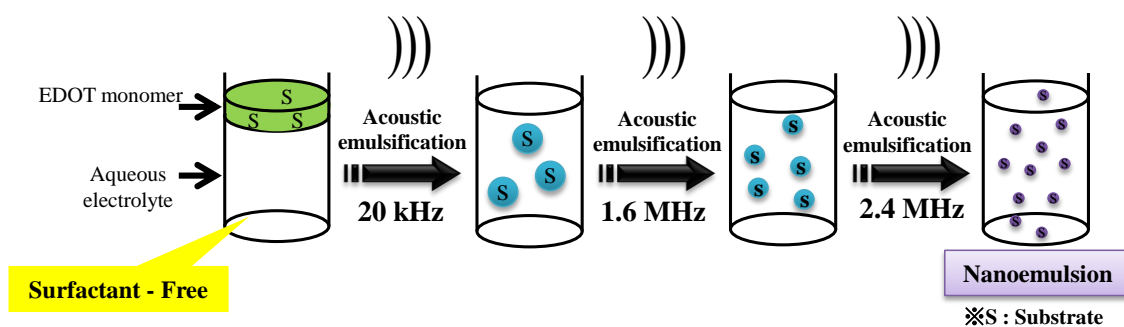


Fig. 1-6 Procedure for preparation of tandem emulsification.

- (2) タンデム超音波乳化法により調製されたナノエマルジョン溶液を用いた電解重合プロセスの開発と各種デバイス創製技術の構築

タンデム超音波乳化法により形成される液滴は、単独の超音波乳化により形成されるものに比べ格段に小さく、しかも溶液中で分散剤などを用いずに安定に存在することができる。従って、このようなナノエマルジョン溶液中において電解反応を実施した場合、微細な液滴のまま電極上に電解重合膜を形成させることができ、精緻な導電性高分子層の構築が可能になるものと考えた。また、材料開発において、界面活性剤の存在がしばしば問題点として挙げられ、本研究のように乳化剤を用いないナノエマルジョン溶液を利用した材料開発技術は非常に魅力的なものといえる。本研究では、具体的に「透明導電性高分子薄膜の創製」、「導電性高分子のナノシリンダーの創製」、「全固体型色素増感太陽電池の創製」といった3つの材料合成プロセス及びデバイス創製技術の開発を主眼に置いた。

以下に、本論文の第2章以降の研究概要を記し、序論の結びとする。

第2章では、超音波の乳化作用による安定なナノエマルジョン形成を実施した。具体的には、疎水性モノマーである EDOT と支持電解質を含む水溶液中に周波数の異なる超音波を逐次的に照射する（タンデム超音波乳化法）ことにより液滴の微細化を図った。また、乳化条件の最適化を行うとともに、タンデム超音波乳化により形成される液滴の安定性についても論述した。

第3章では、第2章において得られたナノエマルジョン溶液を利用する透明導電性高分子膜の作製を実施した。また、得られた透明導電性高分子膜の光学的特性や電気的特性などの物性評価を行い、本手法を応用展開するための一例を示した。

第4章では、導電性高分子モノマーのナノエマルジョン溶液を利用した導電性高分子材料の構造制御型合成に挑んだ。タンデム超音波乳化法で調製したモノマー液滴は極めて微細であるために、ナノ細孔を有する多孔質材料内部への進入が可能であると着想した。また、これを実証するとともに、続く細孔内部のモノマー液滴の電解重合により細孔構造を転写した導電性高分子ナノ構造体を合成した。また、素材の異なる多孔質構造体を用いる事で本システムの汎用性についても検討した。

第5章では第4章にて得られた知見に基づき、色素増感太陽電池に使われる多孔質チタニア内部への導電性高分子形成を実施した。具体的なモデルとしては、正孔輸送層として導電性高分子を利用した固体型色素増感太陽電池の作製を選んだ。ナノエマルジョン溶液を用いる事で、多孔質チタニア内に疎水性モノマー液滴が進入し、それを一気に重合することで色素と導電性高分子との界面同士の接触がより密接なものとなり、従来法よりも効率の良い全固体型色素増感太陽電池が開発できるものと着想しこれを実施した。

第6章では第2章から第5章までの研究結果を踏まえ、タンデム超音波乳化法が示した有用性について総括し、今後の展望についても言及し本論文を締め括った。

1-7. 参考文献

- (1) W. Clayton, "Theory of Emulsions, 4th ed." Blackstone, New York (1943).
- (2) P. Izquierdo, J. Esquena, T. F. Tadros, J. C. Dederen, J. Feng, M. J. Garcia-Celma, N. Azemar, and C. Solans, *Langmuir*, **20**, 6594 (2004).
- (3) E. Corretti, E. Fratini, D. Berti, L. Dei and P. Baglioni, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 8966 (2009).
- (4) C. Petit, T. Zemb and M. P. Pileni, *Langmuir*, **7**, 223 (1991).
- (5) P. D. I. Fletcher and K. Suhling, *Langmuir*, **14**, 4065 (1998).
- (6) J. Eastoe, S. Gold, S. Rogers and P. Wyatt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 3675 (2006).
- (7) M. Kahlweit, G. Busse, B. Faulhaber and H. Eibl, *Langmuir*, **11**, 4185 (1995).
- (8) 関集三、橘高茂治、竹田邦雄、児玉美智子、*コロイド化学の基礎*、化学同人(1992).
- (9) 日本化学会、*現代界面コロイド化学の基礎*、丸善 (1997).
- (10) N. Sheibat-Othman and E. Bourgeat-Lami, *Langmuir*, **25**, 10121 (2009).
- (11) A. Eshuis, H. J. Leendertse and D. Thoenes, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 1086 (1991).
- (12) T. Sakai, K. Kamogawa, K. Nishiyama, H. Sakai and M. Abe, *Langmuir*, **18**, 1985 (2002).
- (13) 超音波便覧編集委員会、*超音波便覧*、丸善 (1999).
- (14) T. Vermeulen, G. M. Williams, and G. E. Langlois, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 435 (1967).
- (15) E. G. Chatzi, C. J. Boutris, and C. Kiparissides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 536 (1991).
- (16) T. J. Mason (Ed.), "Advances in Sonochemistry" Vol. 1, JAI, London, UK, (1990).
- (17) T. J. Mason (Ed.), "Advances in Sonochemistry" Vol. 2, JAI, London, UK, (1991).
- (18) T. J. Mason (Ed.), "Advances in Sonochemistry" Vol. 3, JAI, London, UK, (1993).
- (19) T. J. Mason (Ed.), "Advances in Sonochemistry" Vol. 4, JAI, London, UK, (1996).
- (20) T. J. Mason (Ed.), "Advances in Sonochemistry" Vol. 5, JAI, London, UK, (1999).
- (21) S. V. Ley, C. M. R. Low, "Ultrasound in Synthesis", Springer-Verlag, Berlin, Germany, (1989).

- (22) J. L. Luche, "Synthetic Organic Sonochemistry", Plenum press, New York, USA, (1998).
- (23) T. J. Mason, "Sonochemistry", Oxford university press, Oxford, UK, (1999).
- (24) T. J. Mason, D. Peters, "Practical Sonochemistry", Horwood publishing, Chichester, UK, (2002).
- (25) 安藤喬志、木村隆英、*日本音響学会誌*, **57**, 351 (2001).
- (26) 安藤喬志、*超音波テクノ*, **9**, 7 (1997).
- (27) 香田 忍、*化学と工業*, **57**, 811 (2004).
- (28) *月刊ファインケミカル*, **3**, 1 (2007).
- (29) J. M. Lenhardt, M. T. Ong, R. Choe, C. R. Evenhuis, T. J. Martinez and S. L. Craig, *Science*, **329**, 1057 (2010).
- (30) M. J. Kryger, M. T. Ong, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, T. J. Martinez and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4558 (2010).
- (31) T. Naota and H. Koori, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9324 (2005).
- (32) 有限会社ブッカーズ、*超音波利用技術集成*、株式会社エヌ・ティー・エス (2004).
- (33) M. K. Li, H.S. Fogler, *J. Fluid Mech.*, **88**, 499 (1978).
- (34) M. K. Li, H.S. Fogler, *J. Fluid Mech.*, **88**, 513 (1978).
- (35) T. Ooi, E. Tayama, K. Doda, M. Takeuchi, and K. Maruoka, *Synlett*, 1500 (2000).
- (36) R. Asami, M. Atobe and T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13160 (2005).
- (37) R. Asami, T. Fuchigami and M. Atobe, *Langmuir*, **22**, 10258 (2006).

第2章

タンデム超音波乳化法を利用した 透明ナノエマルジョン溶液の調製

2-1. 緒言

エマルションの利用は材料や食料品、化粧品、製薬の分野のみならず、相間移動触媒反応などの有機合成反応においても重要な役割を担っている[1]。エマルションの調製には従来、界面活性剤を用いることが一般的であったが、その存在が製品や反応に悪影響及ぼすことも少なくなく、界面活性剤を用いない乳化法が望まれていた[2-4]。

超音波乳化法は、水と油のように互いに混ざり合い難い 2 相液系に対して、超音波を照射することによりエマルション溶液を瞬間的に作ることができる[5]。超音波乳化法の歴史は古く、現在では化粧品、食料品などの身近なものへの利用から新素材、エネルギー関連技術への応用にもおよんでいる[6]。現在、超音波乳化に利用されている超音波発生装置は低周波域（1 MHz 以下）のものがほとんどである。低周波数の超音波が持つ特徴としては、前述したように、水と油のような不安定な接触界面に振動を与え、液滴を形成させることと、発生するキャビテーションにより液滴を分裂させることの 2 つが挙げられる。一方、高周波数の超音波は、MHz 以上の周波数を有するものであり、キャビテーションがほとんど発生しないことが知られている[5]。しかしながら、高周波数の超音波は低周波数の超音波にはない特徴を有しており、その代表的な例は、高周波数によってもたらされる突出した加速度を利用して粒子そのものに物理的な加速を与えるといったものである。低周波数の超音波と高周波数の超音波のそれぞれの特徴は異なるものの、双方を組み合わせることにより、さらなる液滴の微細化が期待できる。しかしながら複数の周波数の超音波を援用して水中に有機物を乳化させる研究はあまり報告がなされていないのが現状である[7-8]。

そこで、本研究では、周波数の異なる超音波を逐次的に照射する（タンデム超音波乳化法）ことにより疎水性液滴の微細化を行った（Fig. 2-1）。また、乳化条件の最適化を行うことで、従来の超音波乳化法では決して達成しえなかった数十 nm オーダーの液滴が分散したナノエマルション溶液の調製に挑んだ。本実験では、機能性ナノ材料の創製を志向し、近年注目されている導電性高分子のモノマーである 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) を基質として選定し、タンデム

ム超音波乳化法により形成される液滴の安定性についても論述した。

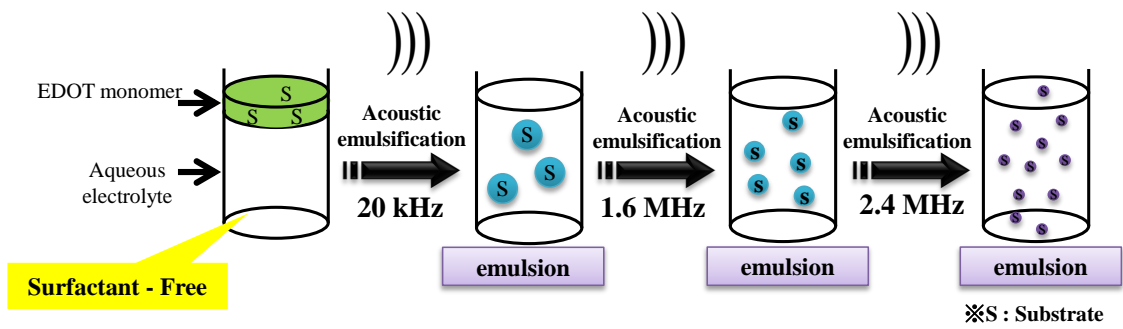


Fig. 2-1 Procedure for preparation of tandem acoustic emulsification.

2-2. 結果と考察

2-2.1. 疎水性モノマー（EDOT）の超音波乳化

本項では、タンデム超音波乳化を行う上で最初の乳化処理工程である 20 kHz の超音波照射に着目し、最適な乳化条件について検討した。第 3 章以降ではタンデム超音波によって乳化されたモノマー液滴を電解重合へ活用することを目的としたので、本章の実験では支持塩を入れた状態で超音波乳化を実施した。まず初めに、EDOT (20 mM) と界面活性作用のない LiClO_4 (1 M) を支持塩として含む水溶液に対して各種乳化処理（機械攪拌および 20 kHz の超音波乳化）を施し、それぞれの溶液における乳化状態を追跡した (Fig. 2-2)。その結果、比較実験として行った機械攪拌処理 (1500 rpm) により生成したモノマー液滴は安定なエマルジョン溶液の形成が困難であったのに対し、超音波処理 (20 kHz, 44 W cm^{-2}) により生成したモノマー液滴は安定に存在することが明らかとなった。

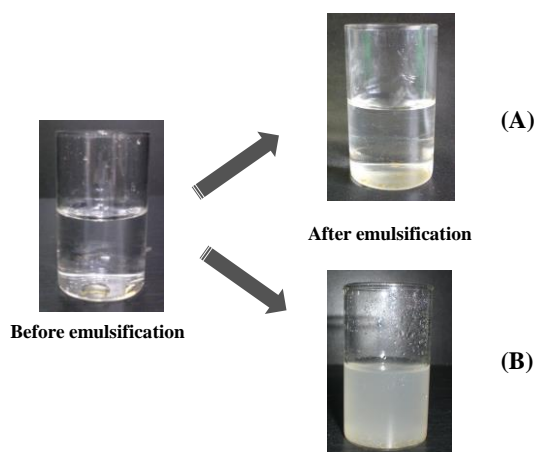


Fig. 2-2 Photographic observations of emulsification and demulsification of EDOT (0.5 mmol) in 1.0 M LiClO_4 aqueous solution. Emulsifying method: (A) mechanical stirring (1500 rpm), (B) ultrasonication (20 kHz, 44 W cm^{-2}) for 60 s.

一般的に、超音波は分散効果と凝集効果の2つの相反する作用を有しており、いずれかの効果を強く発揮するには超音波の照射時間などを適切に選択することが必要である。長時間の照射では凝集時間が強く現れ、分散効果の割合は減少し、逆に短時間の超音波照射では分散効果を強く発揮するといわれている[5]。そこで、本系における最適な照射時間について検討すべく、照射時間をそれぞれ1 min、3 min、5 min、7 minとした際の超音波乳化を実施した。動的光散乱法による粒径測定の検討結果を Fig. 2-3 に示す。その結果、超音波照射時間1 minの場合、形成する液滴の平均粒径は879 nmであった。これに対し、超音波照射時間を延ばすと、形成するエマルションの液滴径が減少する結果となった。5 min以上の超音波照射では、照射時間に依らずモノマー液滴の大きさはほぼ一定であった。また、20 kHz単独の超音波照射を施すといずれの照射時間においても白濁したエマルション水溶液を得ることができた。エマルション溶液が白濁した理由は、可視光の波長よりも大きな380 nm以上のモノマー液滴も含まれるため、可視光の一部が散乱された結果として白濁したものと考えられる。

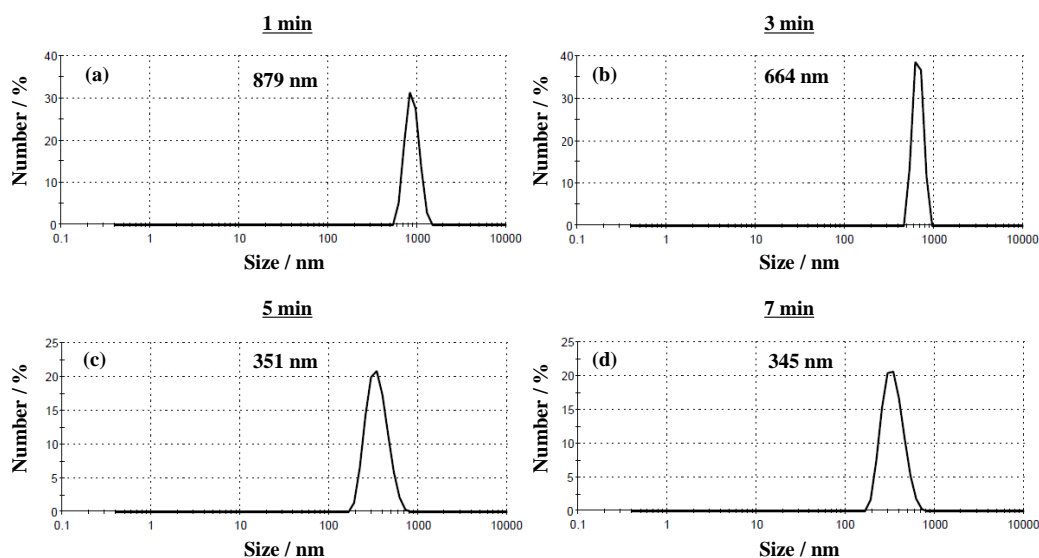


Fig. 2-3 Size distributions of EDOT droplets in acoustically emulsified aqueous solutions (0.02 M EDOT, 1.0 M LiClO₄). Emulsification conditions were (a) 20 kHz, 1 min, (b) 20 kHz, 3 min, (c) 20 kHz, 5 min, and (d) 20 kHz, 7 min.

次に、それぞれの照射時間により形成されたエマルジョン溶液を、60 min 放置した際の状態変化を観察した (Fig. 2-4)。この結果より、それぞれの照射時間により作製したエマルジョン溶液を放置すると、照射時間が短い条件で調製されたエマルジョン溶液は 60 min 放置後にはモノマー液滴がセルの下部へ沈降してしまうことが明らかとなった。これに対し、超音波の照射時間が 5 min 以上の場合は 60 min 放置後もエマルジョン溶液が安定して形成されていることが明らかとなった。以上の結果から超音波の照射時間は 5 min が最適な条件であると考えられる。以後、20 kHz の超音波照射の時間を 5 min とし実験を行った。

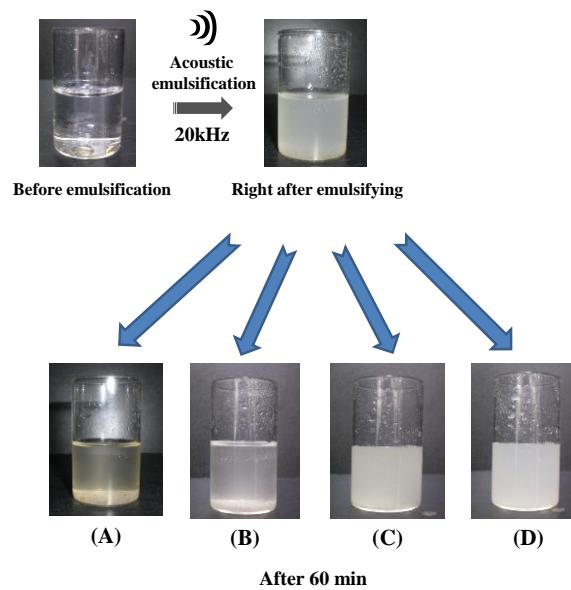


Fig. 2-4 Photographs of the acoustically emulsified 1.0 M LiClO_4 aqueous solutions under various ultrasonic conditions. The ultrasonic irradiation time was (A) 1 min, (B) 3 min, (C) 5 min, (D) 7 min.

2-2.2. タンデム超音波乳化処理によるエマルジョン溶液の調製

本項では、20 kHz の超音波乳化処理により調製されたエマルジョン溶液に対して更に異なる周波数の超音波を逐次的に照射した。Fig. 2-5 に示すように EDOT モノマーを含む水溶液に 20 kHz (5 min) の超音波照射を施すと前述したように白濁したエマルジョン水溶液を得ることができた。引き続き、このエマルジョン溶液に 1.6 MHz (5 min) → 2.4 MHz (5 min) と逐次的に超音波処理を施すとモノマー液滴は大幅に微細化され、可視光の散乱が全くない極めて透明性の高いエマルジョン溶液が得られた。また、レーザーポインターを利用することにより透明ナノエマルジョン溶液においてチンダル現象を確認することができ、目視では透明であるが、液滴の存在が示された。このような透明ナノエマルジョン溶液は、高周波の超音波を単一で照射しただけでは得られず、タンデム超音波処理が必須であった。1.6 MHz、2.4 MHz の超音波の最適照射時間に関しては後に詳しく検討したので後述する。さらに、この EDOT エマルジョン溶液には界面活性剤は一切含まれていないにもかかわらず、2 年以上経過しても透明性を保ったまま安定であった。

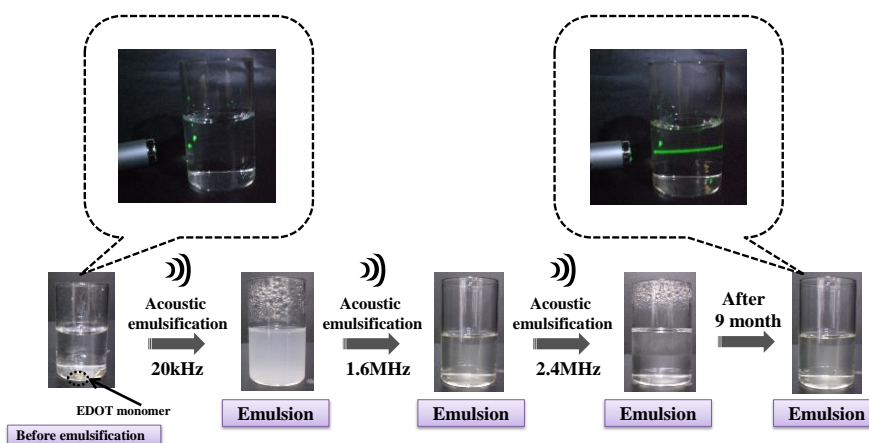


Fig. 2-5 Photographic observations of tandem acoustic emulsification of EDOT in 1.0 M LiClO₄ aqueous electrolyte.

続いて、各種超音波処理条件下におけるモノマー液滴の粒径および粒径分布を動的光散乱法により分析した。Fig. 2-6 にそれぞれの乳化条件によって得られたモノマー液滴の粒径分布図を示す。20 kHz の超音波乳化処理により調製したエマルジョン溶液に 1.6 MHz の周波数の超音波を照射すると、液滴が微細化され、平均粒径は 208 nm となった。さらに、得られたエマルジョン溶液に 2.4 MHz の周波数の超音波を照射すると更なる液滴の微細化がみられ平均粒径は 82 nm となった。以上の結果より、タンデム超音波乳化法によって、単独の超音波照射では得ることができなかった数十 nm オーダーの液滴が分散するナノエマルジョン溶液を形成できることが明らかとなった。

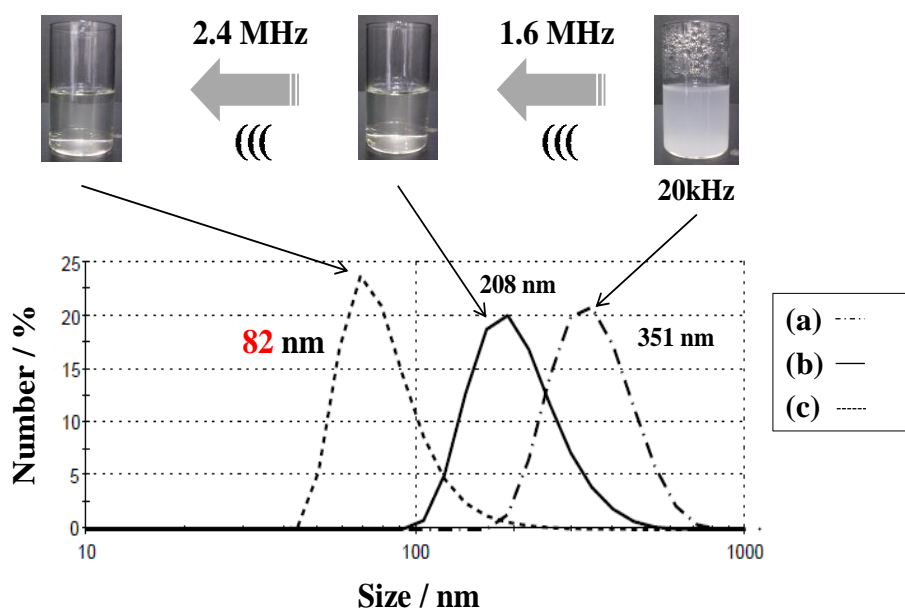


Fig. 2-6 Initial size distributions of EDOT droplets in acoustically emulsified aqueous solutions (0.02 M EDOT, 1.0M LiClO₄). Emulsification conditions were (a) 20 kHz, 5 min, (b) 20 kHz, 5 min→1.6MHz, 5 min, and (c) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 5 min.

2-2.3. タンデム超音波乳化処理における超音波照射条件の検討

前項において 20 kHz の超音波乳化時における照射時間の最適時間を検討した。本項では、高周波数の超音波を照射した際の最適時間を検討したので報告する。まず始めに、1.6 MHz の照射時間について検討した。Fig. 2-7 には、20 kHz の超音波乳化処理により調製されたエマルション溶液に対して 1.6 MHz の超音波をそれぞれ、1 min、3 min、5 min、7 min の時間照射した際の粒径分布図を示す。この結果より、照射時間が 5 min に達するまでは、液滴の微細化が確認されたが、5 min 以上の超音波照射では、液滴径がほとんど変化しないことが確認できた。つまりこのことから、5 min の照射時間が最適時間であると結論付けた。引き続き、2.4 MHz の照射時間について検討した。Fig. 2-8 は、20 kHz の超音波乳化処理により調製されたエマルション溶液に対して 1.6 MHz の超音波を 5 min 照射し、続いて 2.4 MHz の超音波をそれぞれ、1 min、3 min、5 min、7 min 照射した際の粒径分布図となっている。その結果、先程の 1.6 MHz の超音波照射の実験の時と同様に、照射時間が 5 min に達するまでは液滴の微細化が確認されたが 5 min 以上の超音波照射では液滴径がほとんど変化しないことが確認できた。また、超音波を照射し続けることにより、ある程度の大きさに液滴が微細化されると液滴のサイズが一定値に達することも明らかとなった。本研究において、液滴が微細化した理由を以下の 2 つのように考察した。

まず、一つ目は、キャビテーションの大きさの違いによる効果である。液滴の微細化は、キャビテーション現象の際に生じるマイクロジェット流に起因している。超音波の周波数の種類によって形成されるキャビテーションサイズは異なり、それに伴って、発生するマイクロジェット流の大きさも変化するものと考えられる。例えば、5 MHz の超音波照射によって生じたキャビテーションバブルの圧壊時の大きさは数百 nm であると報告されており、kHz の超音波照射の場合（数 μm ）と比べると、小さなものであることがわかる[9-10]。これらの報告より本手法によるナノエマルションの形成を次のように考えた。まず始めに、油と水が存在する溶液にサイズの大きなキャビテーションが発生する低周波数の超音波を照射することで液滴径の大きなエマルシ

ン溶液を形成させる。次に、高周波数の超音波を照射すると低周波数のものよりも小さなキャビテーションが発生し、小さなキャビテーションの効果により液滴が微細化されるというものである。しかしながら、キャビテーションの大きさと、キャビテーション圧壊時に発生するマイクロジェット流の大きさの相関性についてはあまり理論だった研究がなされておらず議論することが難しい。

2つ目は、高周波数の超音波がもたらす加速度の大きさに起因した液滴の微細化である。高周波数の超音波は、キャビテーションが発生しにくいといわれているが、そのかわりに加速度の効果が顕著に表れてくる。ここでいう加速度とは、超音波を照射された媒体内の分子の加速のことである。例えば、950 kHz の超音波照射の場合、水分子の加速度は重力加速度の 10^5 倍にも達するといわれている[11]。一般的に半導体などの精密機器を洗浄する際にはキャビテーションの発生しない高周波数の超音波が利用される。粒子の細かい汚れを除去するには波長が短く、加速度の大きい周波数の超音波が有効であるとされており、とくに、除去すべき汚れの粒子径が、0.1 ~ 0.2 μm のサブミクロン領域まで小さくなると、汎用されている 20 ~ 50 kHz の低周波数の超音波では洗浄が不十分になる場合がある。このような知見から考えると、高周波数の超音波が照射されている系中ではモノマー液滴同士の衝突、あるいは高周波数の超音波により加速された水分子がモノマー液滴に衝突することが予想され、衝突のエネルギーにより液滴が微細化されることも考えられる。

以上に挙げた、仮説はあくまで予想の範疇を脱しえないが、いずれにせよ低周波数と高周波数の超音波を段階的に照射することは、水中において疎水性液滴の粒径を効果的に微細化させる上で優れた手法と言える。

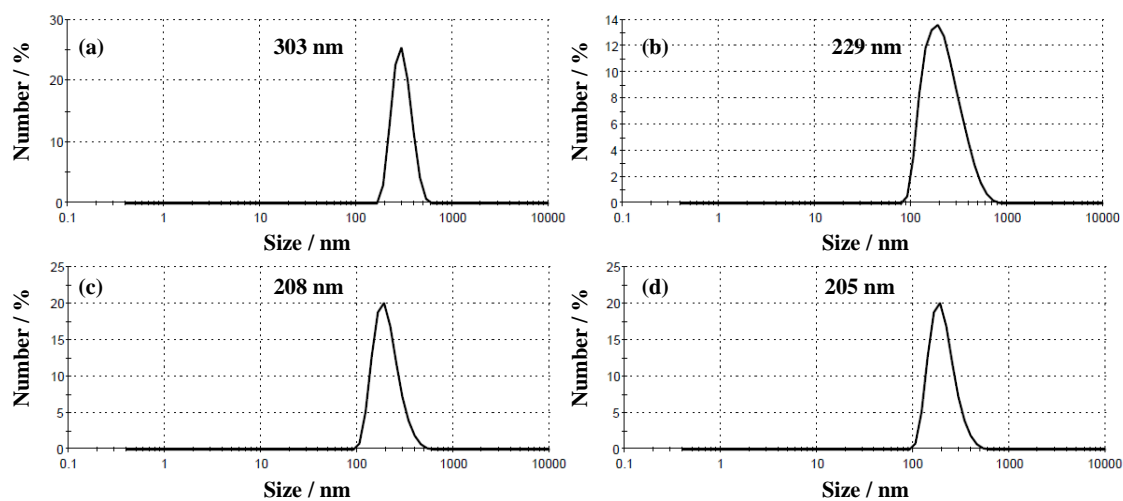


Fig. 2-7 Size distributions of EDOT droplets in acoustically emulsified aqueous solutions (0.02 M EDOT, 1.0 M LiClO₄). Emulsification conditions were (a) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 1 min, (b) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 3 min, (c) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min, and (d) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 7 min.

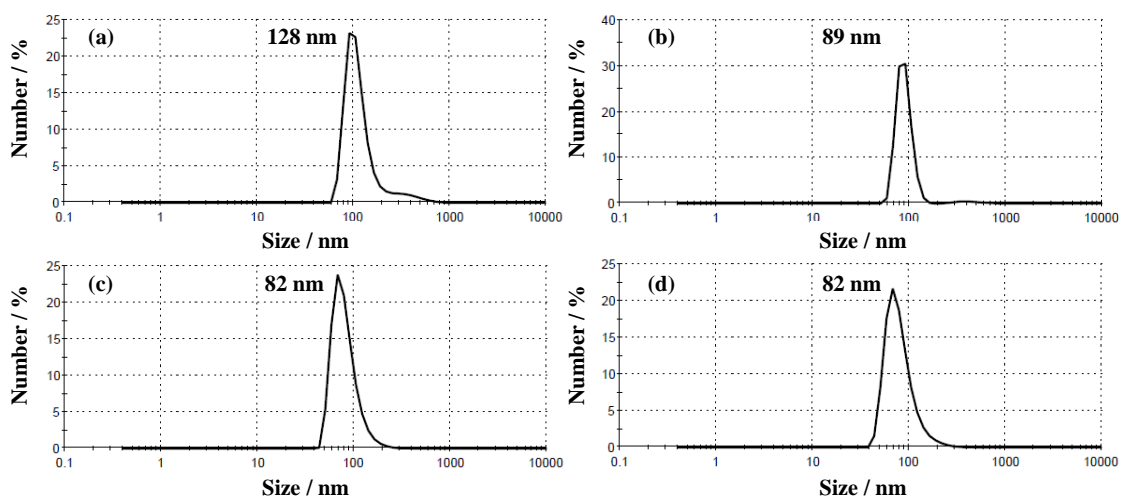


Fig. 2-8 Size distributions of EDOT droplets in acoustically emulsified aqueous solutions (0.02 M EDOT, 1.0 M LiClO₄). Emulsification conditions were (a) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 1 min., (b) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 3 min., (c) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 5 min., and (d) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 7 min.

2-2.4. モノマー液滴の安定性

前項でも述べたが、タンデム超音波乳化法により形成される液滴の安定性は極めて高いものであった。そこで本項では、超音波乳化により形成されたモノマー液滴の安定性について議論する。Fig. 2-9 には、それぞれの乳化条件により作製したモノマー液滴の大きさを時間経過ごとに測定した結果を示す。この結果からもわかるように、20 kHz 単独の超音波乳化により作製した液滴は、時間が経過していくにつれ液滴の成長がみられた。これに対し、タンデム超音波乳化処理を用いた場合は、液滴の成長が抑えられ、1時間経過後も粒径の変化は見られずに安定に存在していることが分かった。

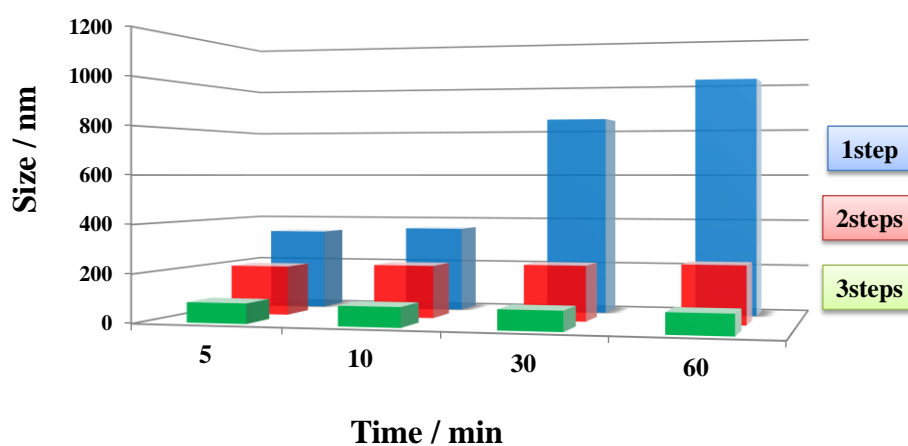


Fig. 2-9 Temporal changes in mean size of EDOT droplets formed by acoustic emulsification. Emulsification conditions were (1 step) 20 kHz, 5 min, (2 steps) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min, and (3 steps) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 5 min.

続いて、液滴の安定性を評価するために、それぞれの乳化条件で作製したモノマー液滴のゼータ電位を測定した。Table 2-1 には、それぞれの乳化条件により作製したモノマー液滴のゼータ電位の結果を示す。その結果、各種乳化条件において調製された液滴はすべて負に帯電していることが確認できた。ところで、Foglar らにより水溶液中に分散した油液滴表面には水中の OH⁻ が極微量吸着し、液滴表面が負に帯電するという報告がなされている[13]。この報告に基づき、本系においても液滴の表面に系中の OH⁻などの負の電荷を有するイオンが吸着しているためにマイナスに帯電したものと考えた。また、タンデム超音波乳化法を用いることによって形成された液滴は、単独の超音波乳化により形成された液滴よりもゼータ電位の絶対値が向上することということも明らかとなった。これは、液滴が小さくなることで、単位体積における OH⁻などの量が増加し、液滴間に働く斥力が強くなったことで凝集が抑制され安定な乳化状態が長時間保たれたものと考えられる (Fig. 2-10 イメージ図参照)。一般的に、ゼータ電位が-40 mV を超えるものは安定であるとされており、このことから、タンデム超音波乳化法により形成された液滴は安定であることが確かめられた。

Table 2-1. Zeta potentials of EDOT droplets

Entry	Condition	Zeta potential (mV)
1	20 kHz	-29
2	20 kHz → 1.6 MHz	-37
3	20 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz	-42

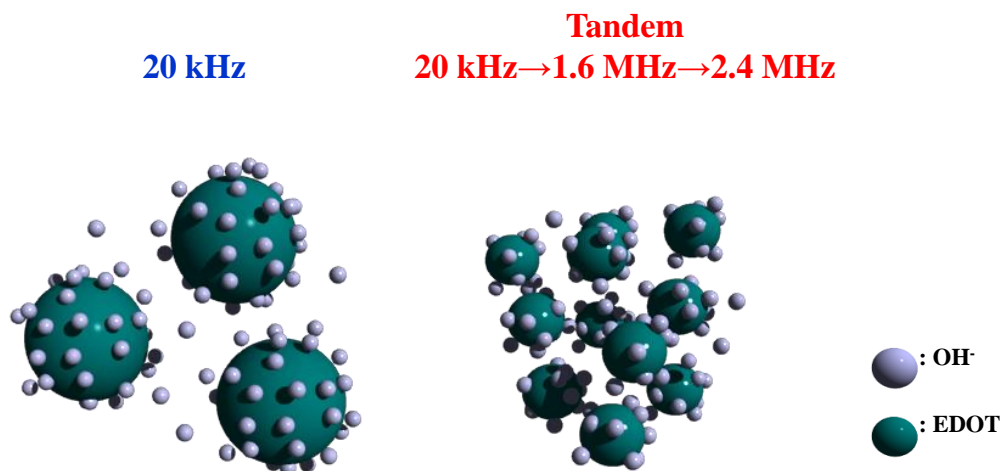


Fig. 2-10 Possible mechanism of stability of EDOT droplets.

2-2.5. 支持塩無添加のタンデム超音波乳化法

前項までの実験では、後にタンデム超音波によって乳化されたモノマー液滴を電解重合法に利用することを志向して、支持塩を入れた状態で超音波乳化を行ってきた。コロイド粒子は表面が帯電しているため、系中の塩の存在は少なからず液滴の大きさに影響するものと考えられる。そこで、本項では支持塩を加えずにタンデム超音波乳化を行うことで、支持塩が液滴径に及ぼす影響について検証した。Fig. 2-11 には、それぞれの乳化条件における EDOT モノマー液滴 (20 mM) の粒径測定結果を示す。乳化時間は、いずれの周波数の超音波も 5 min とした。この結果より、支持塩を入れていない状態においても逐次的な超音波乳化処理を施すことにより液滴が微細化することを確認できた。しかしながら、液滴径に着目すると、支持塩を入れた場合と入れていない場合とでは、後者の方が前者の場合よりも液滴径が小さくなることが明らかとなった。これは、支持塩を加えることによって塩析効果が発揮され、支持塩の有無により疎水性コロイドの液滴径に違いが生じたものと考えられる。

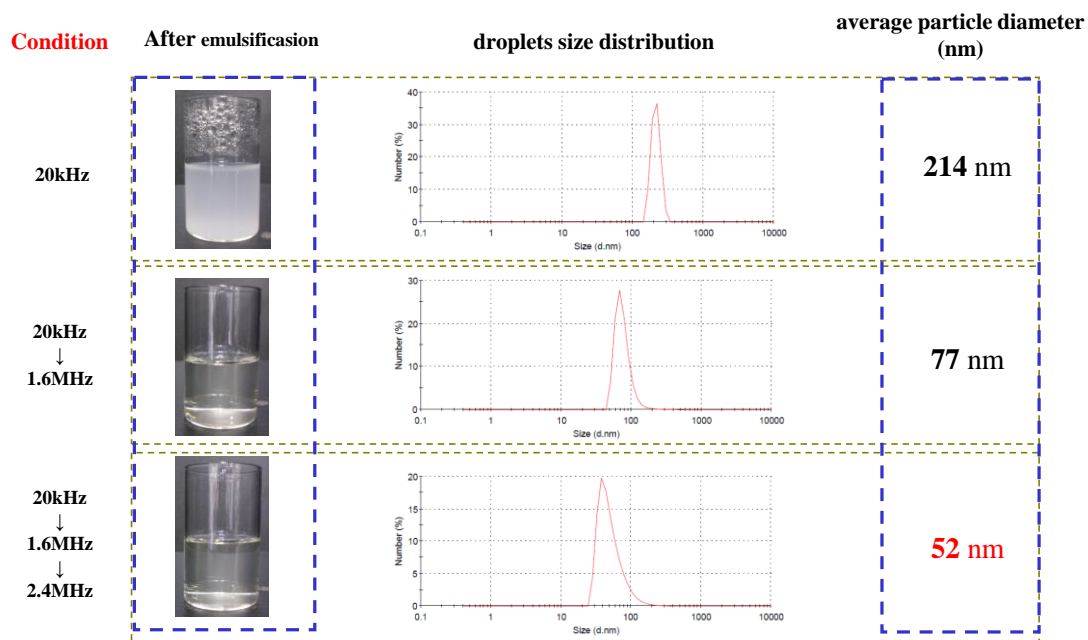


Fig. 2-11 Size distributions of EDOT droplets from acoustically emulsified solutions. Irradiating conditions were (a) 20 kHz, (b) 20 kHz → 1.6 MHz, and (c) 20 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz.

2-2.6. 汎用性の検討

本項では、タンデム超音波乳化法の汎用性を検討する為に、チオフェン誘導体を用いた逐次的な超音波乳化を行った。以下に 3,4-dimethoxythiophene と 3,4-(2',2'-diethylpropylene)-dioxothiophene を用いてタンデム超音波乳化を行った際の粒径及びゼータ電位の測定結果を示す。測定条件としては、それぞれの周波数の超音波照射時間は 5 min とした。まず始めに、3,4-dimethoxythiophene (20 mM) を用いてタンデム超音波乳化を行った結果、EDOT の時と同じように 3 段階の超音波

照射により液滴の微細化が見られた (Table 2)。また、ゼータ電位も、液滴が小さくなるほど向上することが分かった。ゼータ電位に着目すると、3,4-dimethoxythiophene のゼータ電位は EDOT のゼータ電位よりも高い値であることが明らかとなった。3,4-dimethoxythiophene はメトキシ基がついており、EDOT と比べるとより親水性である為に、ゼータ電位が向上したものと考えられる。続いて、3,4-(2',2'-diethylpropylene)-dioxythiophene (20 mM) を用い同様にタンデム超音波乳化を行った (Table 3)。その結果、タンデム超音波乳化処理を施すことにより液滴の微細化は見られたが、形成される液滴のサイズは大きなものであることが明らかとなった。また、ゼータ電位も EDOT や 3,4-dimethoxythiophene と比べると低く、安定性に乏しい結果となった。3,4-(2',2'-diethylpropylene)-dioxythiophene は、EDOT や、3,4-dimethoxythiophene と比べると炭素の数が多く、より疎水的になった為にエマルションの形成が不安定になったものと考えられる。

Table 2-2. Size and zeta potential of 3,4-dimethoxythiophene droplet

Entry	Condition	Zeta potential (mV)	Size (nm)
1	20 kHz	-29	243
2	20 kHz → 1.6 MHz	-46	138
3	20 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz	-48	55

Table 2-3. Size and zeta potential of 3,4-(2',2'-diethylpropylene)-dioxothiophene droplet

Entry	Polymerization media	Zeta potential (mV)	Size (nm)
1	20 kHz	-7.4	1520
2	20 kHz → 1.6 MHz	-7.7	1150
3	20 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz	-11.1	575

2-3. 結論

本章では、疎水性モノマーである EDOT と支持塩を含む水溶液中に周波数の異なる超音波を逐次的に照射する（タンデム超音波乳化法）ことにより液滴の微細化を実施した。また、乳化条件の最適化を行うとともに、タンデム超音波乳化により形成される液滴の安定性についても検討した。

その結果、タンデム超音波乳化法を援用することにより、モノマー液滴は大幅に微細化され、可視光の散乱が全くない極めて透明性の高いエマルジョン溶液を得ることに成功した。さらに、この EDOT ナノエマルジョン溶液には界面活性剤は一切含まれていないにもかかわらず、2年以上経過しても安定なエマルジョンを形成していた。また、ナノエマルジョンであるために大きな界面面積を有しており、材料合成や、有機合成など様々な分野に応用できることが期待される。

2-4. 実験項

2-4.1. 試薬

本章において用いた試薬を以下に示す。これらの試薬は市販品をそのまま使用した。

モノマー: 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) Aldrich

: 3,4-dimethoxythiophene Aldrich

: 3,4-(2',2'-diethylpropylene)-dioxythiophene Aldrich

支持塩: 過塩素酸リチウム (無水) 試薬 1 級 関東化学

洗浄溶媒: アセトニトリル 試薬特級 関東化学

また、用いた蒸留水は、SA-2100E1 東京理器機械 で水道水を単蒸留したものを用了。

2-4.2. 実験装置

本章において用いた実験装置および分析装置を以下に示す。

超音波発生源: SONIFIER-250D (20 kHz) Branson Ultrasonics CO. 出力: 44 Wcm⁻²

超音波発振装置 (1.6 MHz) 本多電子株式会社 出力: 16 Wcm⁻²

超音波発振装置 (2.4 MHz) 本多電子株式会社 出力: 7 Wcm⁻²

動的光散乱光度計 (DLS): Zetasizer Nano ZS ZEN3600 Malvern Instruments Ltd.

機械攪拌装置: MAGNESTIR MGP-306 柴田科学

磁気攪拌子: PTFE 被覆三角柱攪拌子 寸法 3 mm、長さ 8 mm 三共化学

レーザーポインター: レーザーポインター <グリーン> KOKUYO

2-4.3. 実験手順

Fig. 2-12 に本章にて行ったタンデム超音波乳化法の実験手順を示す。

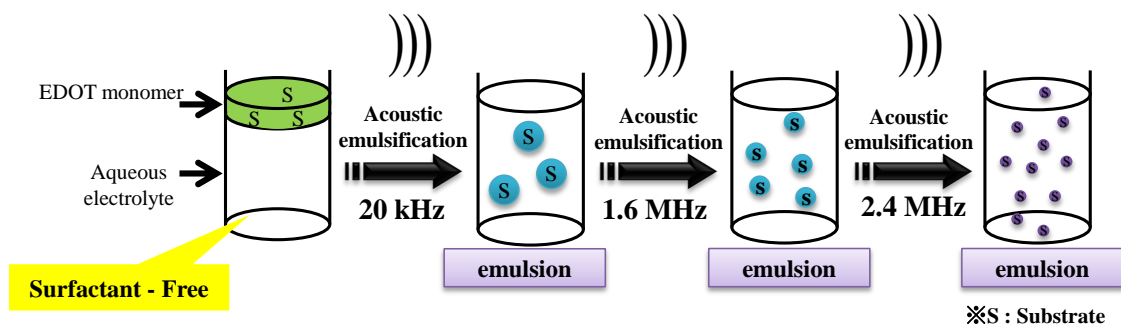


Fig. 2-12 Procedure for preparation of tandem acoustic emulsification.

2-5. 参考文献

- (1) W. Clayton, *Theory of Emulsions*, 4th ed., Blackstone, New York, (1943).
- (2) N. Sheibat-Othman and E. Bourgeat-Lami, *Langmuir*, **25**, 10121 (2009).
- (3) A. Eshuis, H. J. Leendertse and D. Thoenes, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 1086 (1991).
- (4) T. Sakai, K. Kamogawa, K. Nishiyama, H. Sakai and M. Abe, *Langmuir*, **18**, 1985 (2002).
- (5) 超音波便覧編集委員会、*超音波便覧*、丸善 (1999).
- (6) 有限会社ブッカーズ、*超音波利用技術集成*、株式会社エヌ・ティー・エス (2004).
- (7) K. Kamogawa, G. Okudaira, M. Matsumoto, T. Sakai, H. Sakai and M. Abe, *Langmuir*, **20**, 2043 (2004).
- (8) R. Feng et al. *Ultrasonics Sonochemistry*, **9**, 231 (2002).
- (9) *Applied Sonochemistry*, ed. T. J. Mason and J. P. Lorimer, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2002).
- (10) *Synthetic Organic Sonochemistry*, Luche Juan-Louis, Plenum Press, New York (1998)
- (11) 小石真純、*機能性微粒子とナノマテリアルの開発*、フロンティア出版 (2004)

第3章

タンデム超音波乳化法を活用する電解重合膜の作製

3-1. 緒言

透明電極は、液晶ディスプレイ、タッチパネル、プラズマディスプレイ、有機 EL ディスプレイ、無機 EL ディスプレイ、電子ペーパーおよび太陽電池など様々な分野において用いられており、その需要は拡大の一途を辿っている[1-3]。このような透明電極にはディスプレイ表示画面など、光を透過する必要がある部材として用いられることから、高い透明性と導電性を兼備した特性が必要となる。

これらの要求を合わせ持つ部材としては、無機酸化物のスパッタ膜のような、物理蒸着法により作製されている透明電極が最適であり、中でも酸化インジウムスズ (ITO) スパッタ膜が現在透明導電膜の主流となっている[1-6]。一般に、透明導電膜に要求される特性としては、高透明性、高導電性、表面平滑性、およびパターンニング等が挙げられる。ITO スパッタ膜は、高透明性かつ高導電性であり、耐光性、耐熱性などの耐環境性にも優れており、透明導電膜に最適な特性を有している。しかしながら、ITO スパッタ膜は透明導電膜として不利な面も有しており、その一つとして、「脆さ」があげられる。例えば、ITO スパッタ膜を柔軟性のあるプラスチックフィルムに成膜した場合、基材のゆがみや折り曲げによりクラックが入り、導電性が低下してしまうといった問題が生じてしまう。また、ITO スパッタ膜を成膜する際に、真空・高温プロセスを経る必要があることから、製造コストが高いという問題もある。加えて ITO については、主要材料であるインジウムが希少元素であるため、その遍在性と特定の産出国への依存度が高いことから、我が国においては中長期的な安定供給確保に対する懸念が生じている。

これに対し、ポリチオフェン、ポリピロール、およびポリアニリンなどの π 共役系導電性ポリマーは、 $10^3 \sim 10^{12} \Omega/\square$ の広い表面抵抗率を有しており、優れた導電性、透明性を兼備しているため、ITO に代わる透明導電膜材料として期待されている[7-11]。ここで、有機系透明導電膜と ITO スパッタ膜とを、原料面、成膜方法および特性について比較する[1-2] (表 1)。有機系透明導電膜は透明性や導電性だけでなく、高分子の特性である柔らかさ、軽さも兼ね備えているため、フ

レキシブルディスプレイやタッチパネルなどの透明導電膜としての用途が期待されている。

近年、Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) と Poly(styrenesulfonate) (PSS) との複合体である導電性高分子コロイド (PEDOT/PSS) は、電気伝導度、空気中での安定性および耐熱性のバランスが優れており、しかもコロイドであるため、ディップ法やキャスト法による成形加工をおこなうことができ、現在、工業的に最も注目されている導電性高分子である[11-13]。

PEDOT は 1980 年代後半にドイツのバイエル社 (現 H.C スタルク社) によって開発され、高い導電性を示し、透明でかつ空気中での安定が良好な導電性高分子として注目を集めている。開発当初の PEDOT は、水に不溶で加工性に難点があるという問題点を有していたが、その後、ポリスチレンスルホン酸 (PSS) という高分子ドーパントを用い、水に分散させてコロイド状にすることにより、加工性も満たす材料となった。現在では、PEDOT/PSS に関する研究が広く展開されている[14-20]。PEDOT/PSS は、3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) を PSS 存在下、水中で酸化重合させることによりコロイド水溶液として得ることができる (Fig. 3-1)。PEDOT/PSS は導電性が非常に優れており、極薄膜においても導電性を発現するため透明性の高い導電膜が形成できる[21]。しかしながら、PSS を含有することによる吸湿性の問題および導電性と耐熱性の低下を招くといったいくつかの課題を有している。

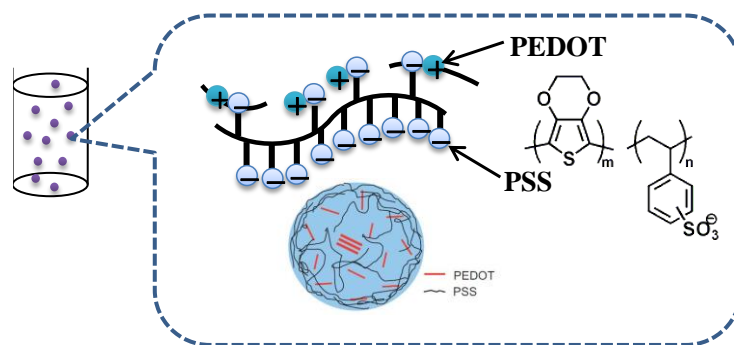


Fig. 3-1 Schematic illustration of PEDOT/PSS colloid.

表 1 ITO スパッタ膜と有機系透明導電膜の薄膜特性の比較

項目	ITOスパッタ膜	有機系透明導電性膜
原料コスト	高い (インジウム)	安い (ポリマー)
原料資源	希少 (インジウム)	豊富 (有機合成)
装置	複雑 (要真空)	簡単
生産性	やや劣る	高い
大面積の成膜	困難	容易
複雑形状の成膜	困難	容易
基材選択性	やや劣る	高い
導電性	高い	やや劣る
柔軟性	低い	高い

このような背景のもと、当研究室では、疎水性モノマーである EDOT を用いて、超音波乳化法により界面活性剤を利用することなく水電解溶液中にエマルジョンを形成させ、このものの電解重合が円滑に進行することを見出している[22-23]。しかしながら、単独の超音波照射により乳化した際のモノマー液滴は数百 nm 程度にとどまり、得られたエマルジョン溶液を用いて電解酸化重合により作製した PEDOT フィルムは、粒径の大きな導電性高分子コロイドから構成されており、透明性や導電性に乏しい。

これに対して第 2 章では、タンデム超音波乳化法を利用した EDOT モノマーナノエマルジョン溶液の創製を試みた。その結果、EDOT モノマーを含む水溶液に逐次的な超音波照射を行うことにより、モノマー液滴は大幅に微細化され、可視光の散乱がない極めて透明性の高いエマルジョン溶液を得ることに成功した。従って、タンデム超音波乳化法を利用することでモノマー液滴は数十 nm オーダーにまで細分化され、この液滴を一気に重合した場合、得られる PEDOT フィルムは粒径の小さな導電性高分子コロイドから構成され、透明性や導電性が向上するものと期待できる。

このような着想に基づき、本章ではタンデム超音波乳化法を利用した透明導電性高分子膜の作

製を試みた。本章では乳化処理方法が重合反応の進行ならびに得られた重合膜の物性におよぼす影響について検討することとした。以下に本研究で行った実験の手順を示す (Fig. 3-2)。

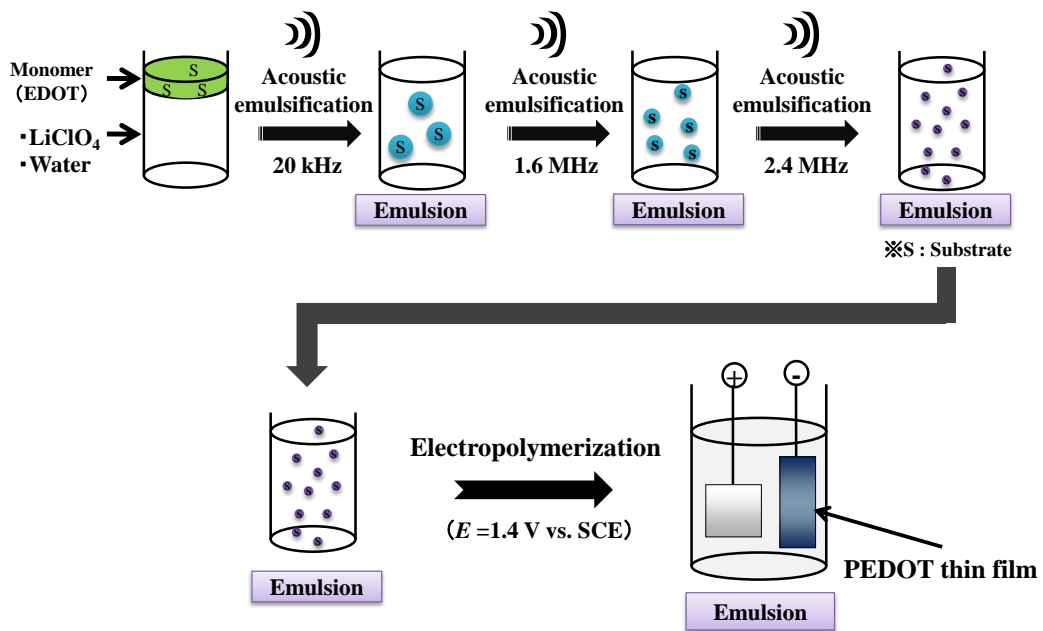


Fig. 3-2 Schematic illustration of the electropolymerization of EDOT monomers in aqueous electrolyte using tandem acoustic emulsification.

3-2. 実験結果および考察

3-2.1. ナノエマルジョン溶液を利用した電解合成

まず始めに、EDOT モノマーと支持電解質 (LiClO_4) を含む水溶液に逐次的な超音波照射 (20 kHz (5 min) \rightarrow 1.6 MHz (5 min) \rightarrow 2.4 MHz (5 min)) を行うことにより、モノマー液滴の微細化を行った。基質である EDOT の量は 20 mM、 LiClO_4 の量は 1 M とした。それぞれの乳化条件において形成される液滴の大きさは前章にて述べている。本章では、比較実験としてアセトニトリルを溶媒とした電解重合も行った。なお、電解条件の詳細は実験項に記してある。

3-2.2. 電解重合膜の表面観察

本実験では、0.2 C と 0.05 C の通電量で作製した膜材を各種用意した。Fig. 3-3 には、0.05 C の通電量により作製した各種重合膜の SEM 像を示す。Fig. 3-3 より、アセトニトリル中で作製した重合膜 (Fig. 3-3 a) と超音波乳化工程を経て得られた重合膜 (Fig. 3-3 b, c) の表面形態は大きく異なっていることが確認できた。アセトニトリル中で得られた重合膜は大きな粒塊から構成されており、さらに、ネットワーク状の構造であることが明らかとなった。20 kHz 単独の乳化工程により得られた重合膜は、アセトニトリル溶液中で作製された重合膜の粒塊よりも小さな粒塊が集合して膜が構成されており、膜表面における粒塊は、前章で測定した 20 kHz 単独の乳化工程により得られたモノマー液滴の粒径 (平均粒径 : 350 nm 程度) を反映した粒塊であることが確認できた (Fig. 3-3 b)。タンデム乳化処理工程により作製した重合膜は、他の膜材と比べると、粒塊が密に詰まっており膜表面のラフネスさが極めて低いことが確認できた (Fig. 3-3 c)。これも先程と同様に、タンデム乳化工程 (20 kHz (5 min) \rightarrow 1.6 MHz (5 min) \rightarrow 2.4 MHz (5 min)) により得られたモノマー液滴の粒径 (平均粒径 : 80 nm 程度) を反映した粒塊で膜材が構成されていた。

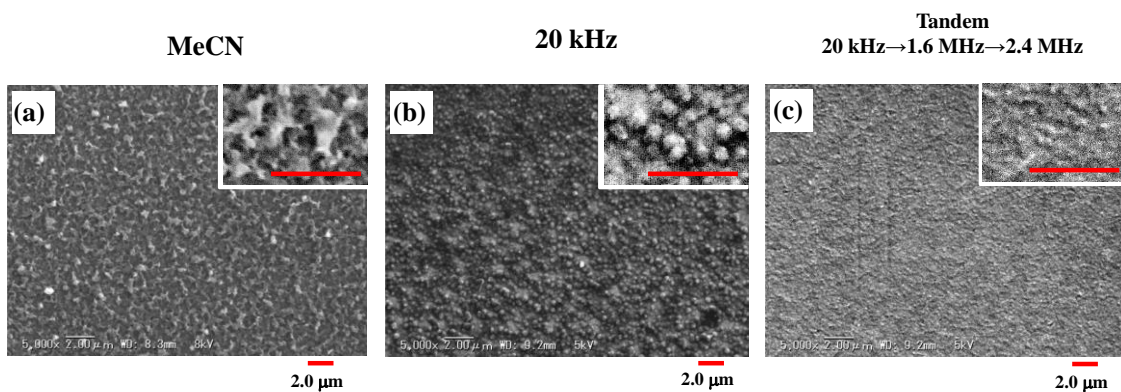


Fig. 3-3 SEM images of PEDOT films electropolymerized from (a) acetonitrile solution (0.02 M EDOT monomer, 1.0 M LiClO₄ 0.05 C) and (b and c) acoustically emulsified solutions (0.02 M EDOT monomer, 1.0 M LiClO₄). Emulsification conditions were (b) 20 kHz, 5 min : 0.05 C and (c) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 5 min : 0.05 C. The scale bar of inset images is 2.0 μm.

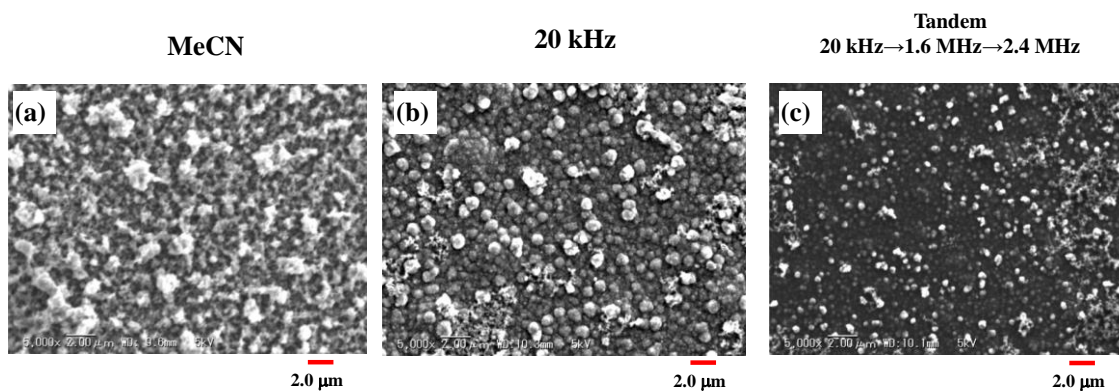


Fig. 3-4 SEM images of PEDOT films electropolymerized from (a) acetonitrile solution (0.02 M EDOT monomer, 1.0 M LiClO₄ 0.2 C) and (b and c) acoustically emulsified solutions (0.02 M EDOT monomer, 1.0 M LiClO₄). Emulsification conditions were (b) 20 kHz, 5 min : 0.2 C and (c) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 5 min : 0.2 C. The scale bar of inset images is 2.0 μm.

これに対し、通電量 0.2 C の条件で作製した各種重合膜は、いずれの電解溶媒を用いた場合で

も大きな粒塊から膜材が構成されていることが分かった (Fig. 3-4)。これは、通電量が多くなることによって、重合膜中の1次粒塊が成長してしまい液滴径を反映しない膜材になったものと考えられる。しかしながら、タンデム超音波乳化工程を用いた場合、いずれの通電量においても他の条件で作製した重合膜と比べてラフネスさが低く、緻密な表面形態をしており膜材の表面形態に及ぼす影響は大きなものであることが示唆された。

3-2.3. 電解重合膜の膜厚測定

本項では各種の条件で作製した重合膜の光透過測定を実施した。Table 3-1 には各種膜材における膜厚測定の結果を示す。その結果、いずれの条件でも通電量が低くなるにつれて膜厚が薄くなることが確認できた。また、同じ通電量の膜材においても、タンデム乳化処理工程により作製した重合膜は 20 kHz 単独の乳化工程により得られた重合膜よりも膜厚が薄くなることがわかった。これは、前項の Fig. 3-3,3-4 からわかるようにタンデム乳化処理工程により作製した重合膜は 20 kHz 単独の乳化工程により得られた重合膜よりも小さな粒塊から構成されているためと推察できる。Fig. 3-5 には、それぞれの乳化条件により形成される PEDOT 重合膜のイメージ図を示す。

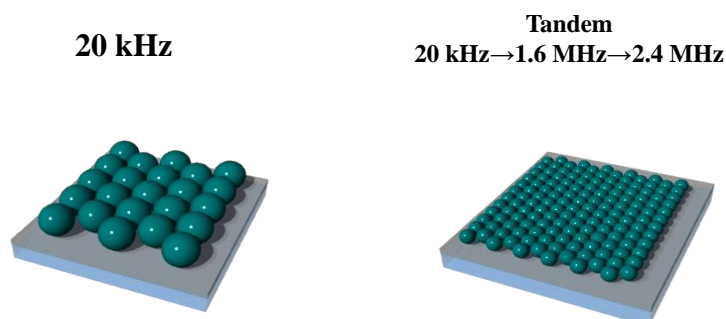


Fig. 3-5 Possible mechanism of PEDOT films.

Table 3-1 Film thickness of PEDOT films

Entry	Polymerization media	Film thickness (μm)	Electricity (C)
1	MeCN	3.0	
2	20 kHz	5.0	
3	20 kHz → 1.6 MHz	3.0	0.2
4	20 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz	2.0	
5	MeCN	1.5	
6	20 kHz	1.1	0.05
7	20 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz	0.7	

3-2.4. 電解重合膜の光透過率測定

Fig. 3-6 には、各種重合膜における光透過率測定結果を示す。この結果より、タンデム超音波乳化工程によって作製した重合膜は他の膜材よりも高い光透過性を示すことが確認できた。特に通電量 0.05 C でタンデム超音波乳化工程によって作製した重合膜は、他の条件で作製した重合膜と比べると高い光透過性を有していることが明らかとなった。これは、膜厚の違いによって光透過性に差が生じたものと思われる。あるいは、膜表面のモルフォロジーの違いによって光の透過率に差が生じることも予想され、前項の SEM 像にもあったように、エマルジョン溶液中の液滴が小さいほど得られる重合膜中の粒塊も小さくなることから、膜表面の光の散乱が抑えられたことも原因の一つと推測できる。また、通電量の減少と共に光透過性が増加することが確認できた。Fig.3-7 にはタンデム超音波乳化工程によって作製した膜材の写真を示す。(左 : 通電量 (左) 0.2 C、(右) : 0.05 C)

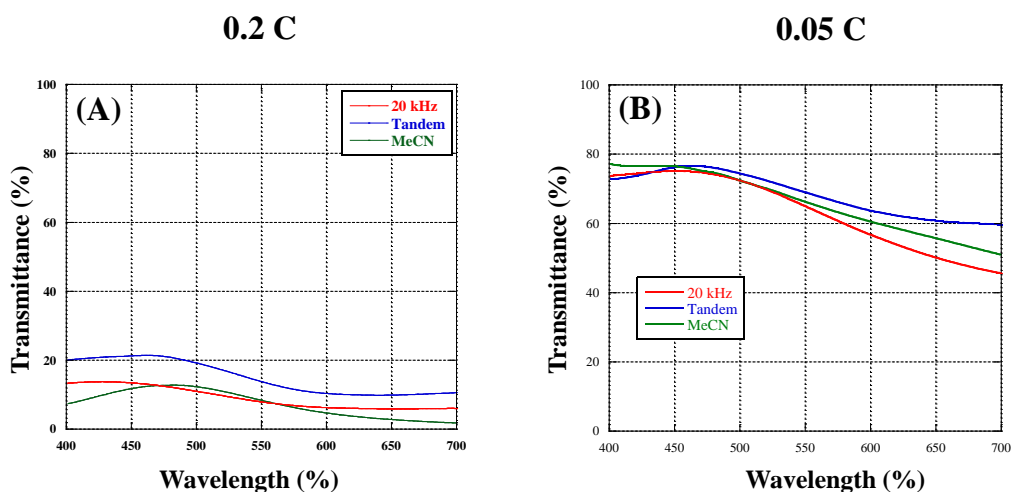


Fig. 3-6 Transmittance spectra of PEDOT films electropolymerized in (green) acetonitrile solution and (red and blue) acoustically emulsified solutions. Emulsification conditions were (red) 20 kHz, 5 min and (blue) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 5 min. The electricity condition were (A) 0.2 C and (B) 0.05 C.

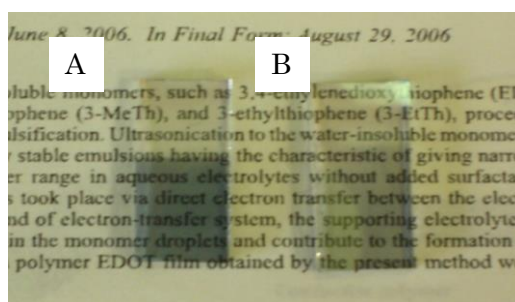


Figure 3-7 Photographs of PEDOT films. The electricity were (A) 0.05 C and (B) 0.02 C.

3-2.5. 電解重合膜の電気伝導度測定

最後に、各種条件で作製した重合膜の電気伝導度測定を実施した。Table 3-2 には四端子法を利用して測定した各種重合膜の電気伝導度を示す。

この結果より、アセトニトリル中で得られた重合膜の電気伝導度は、いずれの通電量においても比較的高い値を示し、Entry 1 では 278 S cm^{-1} 、Entry 4 では 208 S cm^{-1} となった。アセトニトリル中で得られた重合膜は、前項の SEM 像にもあったように膜がネットワーク構造となっているために電気が通りやすくなった為と推察できる。次に、20 kHz 単独の乳化工程により得られた重合膜の電気伝導度を測定すると、Entry 2 では 33 S cm^{-1} 、Entry 5 では 59 S cm^{-1} となり、電気伝導度の大幅に低い値となった。20 kHz の超音波乳化工程で作製された膜材は他の膜材と比べると大きな粒塊で構成されており、かつ、隣の粒塊との接触も乏しいため、電気伝導度が低くなったものと推察できる。同じ乳化条件にもかかわらず、Entry 2 および Entry 5 にて差が表れたのは、

膜厚の差が起因したものと考えられる。四端子法では膜厚が厚くなるほど、算出される電気伝導度は低いものとなる。これに対し、タンデム乳化処理工程で作製した重合膜では、Entry 3 では 313 S cm^{-1} 、Entry 6 では 298 S cm^{-1} となり、電気伝導度の大幅な増加がみられる結果となった。タンデム乳化処理工程を利用して作製した重合膜は前項の SEM 像からもわかるように、非常に細かい粒子から構成されており、粒子間の接触も密になっていることで、電気伝導度が大きな値になったものと考えられる。また、タンデム乳化処理工程によって作製した重合膜は、従来法であるアセトニトリル中で作製されたものよりも高い電気伝導度を示す結果となった。

以上の結果からも、本手法は高い電気伝導度を有する膜材を作製する上でも有効なものであることが示された。

Table 3-2 Electrical conductivity of PEDOT film measured by four-probe method.

Entry	Polymerization media	Electricity (C)	Electrical conductivity (S cm^{-1})
1	MeCN	0.2	278
2	20 kHz	0.2	33
3	20 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz	0.2	313
4	MeCN	0.05	208
5	20 kHz	0.05	59
6	20 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz	0.05	298

3-3. 結論

本章では、タンデム超音波乳化法により得られる EDOT ナノエマルジョン溶液を利用して電解重合を実施し、得られた重合膜の物性評価を行った。

タンデム超音波乳化工程を利用して作製した電解重合膜は、これを構成する PEDOT の一次粒子径が極めて小さいためパッキング性が格段に向上し、高い透明性と高い電気導電性を兼備したものであった。

タンデム超音波乳化法は、機械攪拌や従来の超音波乳化法とは一線を画するものであり、重合膜の電気伝導度や光透過性の向上などといった膜物性を改善する上でも有用であった。

このように、タンデム超音波乳化法を電解重合に援用することは大変魅力的であり、さらなる応用展開が見込めるものと思われる。

3-4. 実験項

3-4.1. 試薬

本章において用いた試薬を以下に示す。これらの試薬は市販品をそのまま使用した。

モノマー: 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) Aldrich

支持電解質: 過塩素酸リチウム (無水) 試薬 1 級 関東化学

洗浄溶媒: アセトニトリル 試薬特級 関東化学

また、用いた蒸留水は、SA-2100E1 東京理化器械 で水道水を単蒸留したものを用了。

3-4.2. 実験装置

本章において用いた実験装置を以下に示す。

電源 : POTENTIOSTAT / GALVANOSTAT HABF501 北斗電工

POTENTIOSTAT / GALVANOSTAT HA-301 北斗電工

X-Y レコーダー : X-Y RECORDER model F-35 理研電子

超音波発生源 : SONIFIER-250D (20 kHz) Branson Ultrasonics CO. 出力 : 44 Wcm⁻²

超音波発振装置 (1.6 MHz) 本多電子株式会社 出力 : 16 Wcm⁻²

超音波発振装置 (2.4 MHz) 本多電子株式会社 出力 : 7 Wcm⁻²

機械攪拌装置 : MAGNESTIR MGP-306 柴田科学

作用極 : ITO 電極 10 × 10 cm² ジオマテック株式会社

対極 : 白金板 2 × 2 cm² ニラコ

参照極：飽和カロメル電極 (SCE) 東亜ディーケーケー

電解槽：ガラスビーカーセル (50 ml)

ガラス切り：ダイヤモンドガラス切 GISUKE

磁気攪拌子：PTFE 被覆三角柱攪拌子 寸法 8 mm、長さ 25 mm 三共化学

紫外可視分光光度計 (UV)：島津分光光度計 UV-1800、島津製作所製

レーザーポインター：レーザーポインター <グリーン> KOKUYO

3-4.3. 電解重合膜の作製

透明導電膜の作製は、ガラス電解セルを用いて定電位電解重合法により実施した。本章で物性評価を行った各種電解重合膜の作製方法を以下に示す。

①[アセトニトリルを電解媒体とした電解溶液中から作製した重合膜]

通電量：0.2 C ならびに 0.05 C、印加電位： $E=1.4\text{ V vs. SCE}$ 、電極面積： $1 \times 3\text{ cm}^2$

②[20kHz 単独照射によるエマルション溶液から作製した重合膜]

通電量：0.2 C ならびに 0.05 C、印加電位： $E=1.4\text{ V vs. SCE}$ 、電極面積： $1 \times 3\text{ cm}^2$

③[タンデム超音波乳化法を利用したエマルション溶液中から作製した重合膜]

通電量：0.2 C ならびに 0.05 C、印加電位： $E=1.4\text{ V vs. SCE}$ 、電極面積： $1 \times 3\text{ cm}^2$

電解重合後の重合膜は、それぞれ電解重合で用いた溶媒と同じものを用いて (①はアセトニトリル、②、③は純水) 洗浄した。その後、自然乾燥させることで測定用電解重合膜とした。Fig. 3-8 にタンデム超音波乳化法により調製されたエマルション溶液を用いる電解重合プロセスの概略図を示す。

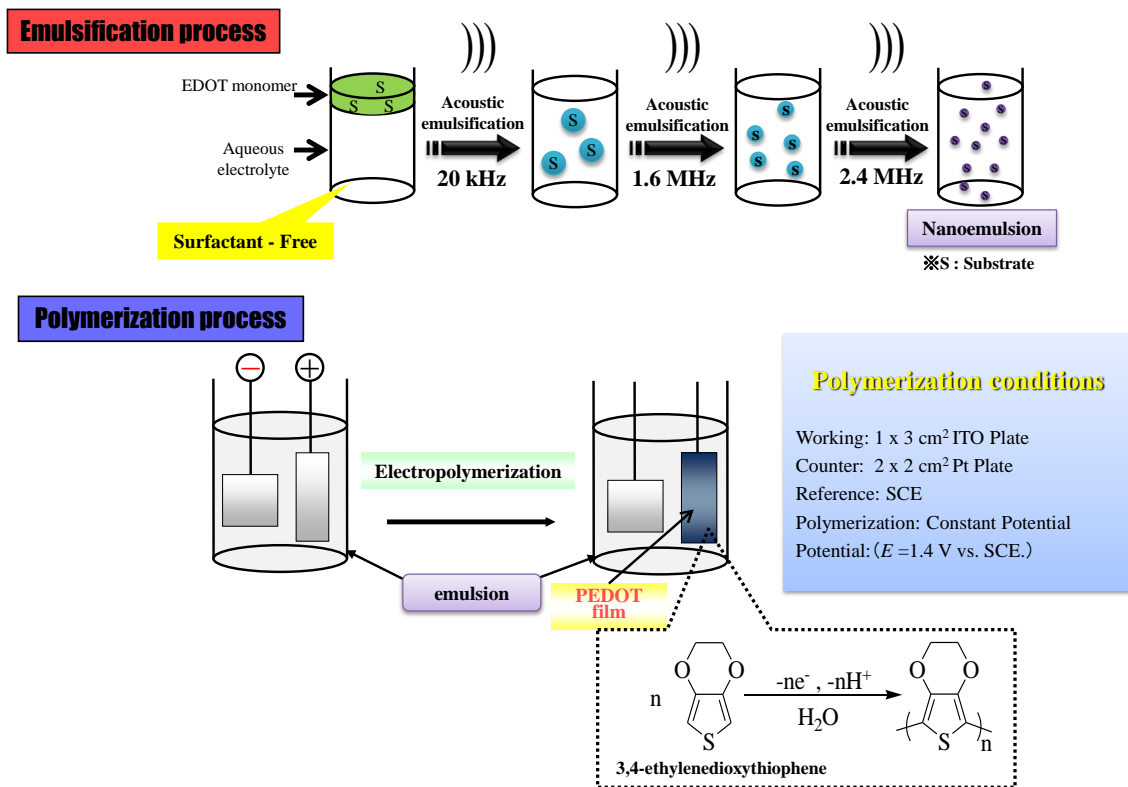


Fig. 3-8 Schematic illustration of the electropolymerization of EDOT monomers in aqueous electrolyte using tandem acoustic emulsification.

3-4.4. 電解重合膜の表面観察

まず初めに、SEM を用いて電解重合膜の表面観察を行った。測定は印加電圧 2 ~ 15 kV の条件下で実施した。SEM 観察は、以下に示す 6 つのサンプルについて観察した。

- ・アセトニトリルを電解媒体とした電解溶液中において作製した重合膜

通電量 : 0.2 C ならびに 0.05 C、印加電位 : $E = 1.4$ V vs. SCE、電極面積 : 1 × 3 cm²

- ・ 20kHz 単独照射によるエマルジョン溶液中において作製した重合膜

通電量：0.2 C ならびに 0.05 C、印加電位： $E=1.4\text{ V vs. SCE}$ 、電極面積： $1 \times 3\text{ cm}^2$

・タンデム超音波乳化法を利用したエマルション溶液中において作製した重合膜

通電量：0.2 C ならびに 0.05 C、印加電位： $E=1.4\text{ V vs. SCE}$ 、電極面積： $1 \times 3\text{ cm}^2$

3-4.5. 膜厚測定

膜厚の測定は、テフロンテープを剥がして電極表面が露出した部分を基準点として膜厚を測定した。平均膜厚は、得られた膜断面における重合膜の厚みから任意に十点を選出しそれらを算術平均することで求めた。

3-4.6. 光透過性測定

得られた各種重合膜を、石英セルに挿入し可視光領域の光透過測定を実施した。光透過測定は、以下に示す 6 つのサンプルについて測定を実施した。

・アセトニトリルを電解媒体とした電解溶液中において作製した重合膜

通電量：0.2 C ならびに 0.05 C、印加電位： $E=1.4\text{ V vs. SCE}$ 、電極面積： $1 \times 3\text{ cm}^2$

・20kHz 単独照射によるエマルション溶液中において作製した重合膜

通電量：0.2 C ならびに 0.05 C、印加電位： $E=1.4\text{ V vs. SCE}$ 、電極面積： $1 \times 3\text{ cm}^2$

・タンデム超音波乳化法を利用したエマルション溶液中において作製した重合

通電量：0.2 C ならびに 0.05 C、印加電位： $E=1.4\text{ V vs. SCE}$ 、電極面積： $1 \times 3\text{ cm}^2$

3-4.7. 電気伝導度測定

電解重合により ITO 電極上に作製した重合膜を完全に乾燥させる前にテープを用いて ITO 電極上から剥ぎとり、電気伝導度測定のサンプルとした (Fig. 3-10)。電気伝導度測定は四端子法により実施した。電気伝導度を測定するにあたって、Fig. 3-9 に示すプローブを作製し、その上に重合膜のついた面のテープを張り付け抵抗値の測定を行った。得られた抵抗値と膜厚の値を式に代入し重合膜の電気伝導度を算出した。

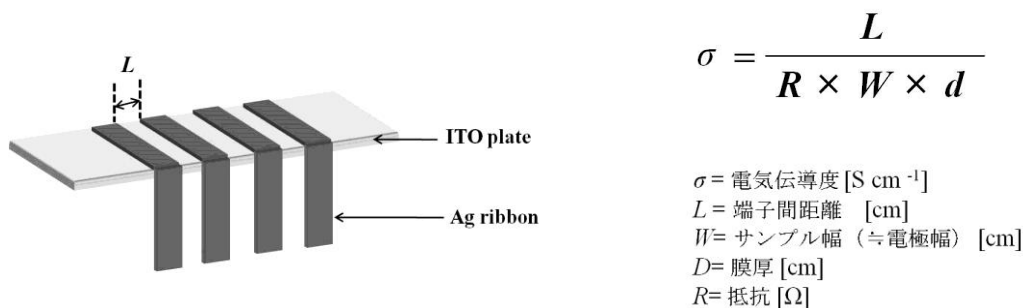


Fig. 3-9 Schematic representation of four-probe method.

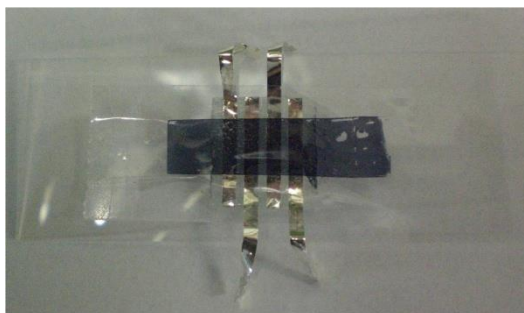


Fig. 3-10 Photograph of sample for four-probe method.

3-5. 参考文献

- (1) 南内嗣監修, *透明導電膜の新展開*, シーエムシー出版 (2008).
- (2) 情報機構, *最新透明導電膜大全集* (2009).
- (3) 澤田豊監修, *透明導電膜II*, シーエムシー出版 (2002).
- (4) J. W. Mintmire, B. I. Dunlop and C. T. Carter, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 2468 (1992).
- (5) P. K. Manoj, B. Joseph, V. K. Vaidyan and D. S. D. Amma, *Ceram. Int.*, **33**, 273 (2007).
- (6) R. Pan, S. Qiang, K. Liew, Y. Zhao, R. Wang and J. Zhu, *Powder Technol.*, **189**, 126 (2009).
- (7) 小林征男監修, *導電性高分子の最新応用技術*, シーエムシー出版 (2004).
- (8) 吉野勝美, *分子とエレクトロニクス導電性高分子とその機能応用*, 産業図書株式会社 (2004).
- (9) 吉野勝美, *導電性高分子の話*, 日刊工業新聞社 (2004).
- (10) 赤木和夫、田中一義, *白川秀樹博士と導電性高分子*, 化学同人 (2001).
- (11) 東レリサーチセンター調査研究部, *導電性高分子の最新技術*, 東レリサーチセンター調査研究部 (2010).
- (12) L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **12**, 481 (2000).
- (13) L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **15**, 855 (2003).
- (14) S.C.J. Meskers, J.K.J. van Duren and R.A. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **13** 805 (2003).
- (15) J.-S. Jang, M.-C. Chang and H.-S. Yoon, *Adv. Mater.*, **17** 1616 (2005).
- (16) A.L. Briseno, M. Roberts, M.-M. Ling, H.-S. Moon, E.J. Nemanick and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3880 (2006).
- (17) Y.-L. Wu, Y.-N. Li and B.S. Ong, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4202 (2006).
- (18) H. Okuzaki, M. Ishihara and S. Ashizawa, *Synth. Met.*, **137**, 947 (2003).
- (19) S. Ashizawa, Y. Shinohara, H. Shindo, Y. Watanabe and H. Okuzaki, *Synth. Met.*, **153**, 41(2005).

- (20) H. Yan, Y. Endo, Y. Hara and H. Okuzaki, *Chem. Lett.*, **36**, 986 (2007).
- (21) H. Yan, T. JO and H. Okuzaki, *Polymer Journal.*, **41**, 1028 (2009).
- (22) R. Asami, M. Atobe and T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13160 (2005).
- (23) R. Asami, T. Fuchigami and M. Atobe, *Langmuir*, **22**, 10258 (2006).

第4章

タンデム超音波乳化法を利用するテンプレート電解重合

4-1. 緒言

ナノレベルで構造制御された金属や半導体、導電性高分子などによって形成されるナノシリンドー材料は、トランジスタやダイオードなどの半導体素子や、配線材料、記録材料など、電子機器などの小型化、大容量化を行うための大変重要な材料として期待されている[1]。また、バルク材では見られない性質を示すため、センサーや光学材料など様々な分野への応用も期待されている[2-3]。

ナノシリンドー材料を合成する手法は種々報告されているが[1, 4]、その中でも一般的に用いられている手法として、C. R. Martin らや、M. Moskovitz らが開発したテンプレート電解合成法が挙げられる[5-7]。これはシリンドー状の細孔を有する多孔質ポリカーボネート膜や陽極酸化ポーラスアルミナ膜を鋳型として用い、鋳型を配した電極基板上で充填材料の電解合成を行うものである。合成後に鋳型を取り除くことによって、鋳型の細孔構造を転写したナノシリンドー材料を得る事が出来る(Fig. 4-1 参照)。この手法は、ナノシリンドー材料を簡便かつ大量に合成できるという利点があり、導電性高分子や金属、半導体などの材料を対象として幅広く研究されている[1, 8, 9]。

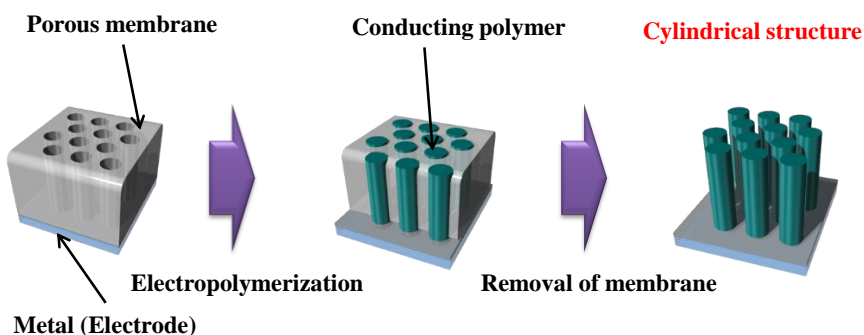


Fig. 4-1 Procedure for preparation of cylindrical conducting polymer.

しかしながら、このようなテンプレート電解合成では、Fig. 4-2 に示すように充填生成物が鋳型の細孔内壁に析出しやすく、析出した部分で優先的に重合が進行してしまうために、得られるシリンダーがチューブ状になりやすいことが知られている[10-12]。また、電解条件の調節だけでシリンダーの形状を制御することは困難とされている[13]。

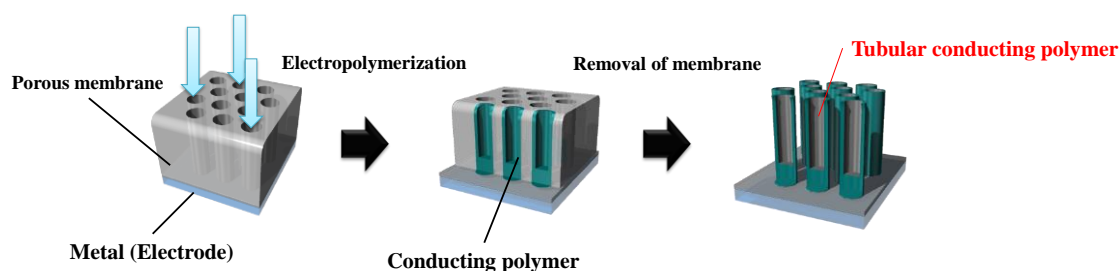


Fig. 4-2 Schematic representation of template electrochemical polymerization.

これに対し、当研究室ではテンプレート電解合成の電解媒体として超臨界トリフルオロメタンを用いることにより、鋳型の細孔構造を非常に正確に転写したポリチオフェンナノシリンダーおよびポリピロールナノシリンダーの合成が可能であることを報告している[14-15]。これは、超臨界流体の有する高い拡散性により、細孔内へのモノマーの輸送がスムーズに行われているためであると考えられている (Fig. 4-3 参照)。この手法によって合成した導電性高分子ナノシリンダーは、通常の液体媒体中で合成したものと比較して高密度であるため、鋳型を取り除いた状態でも電極表面に直立しており、比表面積も非常に大きなものとなる。そのため、センサーや触媒などへの応用が期待できる。実際に、当研究室ではポリピロールナノシリンダーに対し、ポテンシャルステップ法によるアンモニアセンシングを行うことで、ポリピロールナノシリンダーがポリピロール膜と比較して優れたセンシング特性を示すことを確認している。しかしながら、超臨界状態は高温高压である為に危険性が高く、また、装置が大がかりであるといった問題点も有する。

以上に挙げた問題を鑑みても、より簡便で安全な手法でのナノシリンダーの作製手法が望まれる。

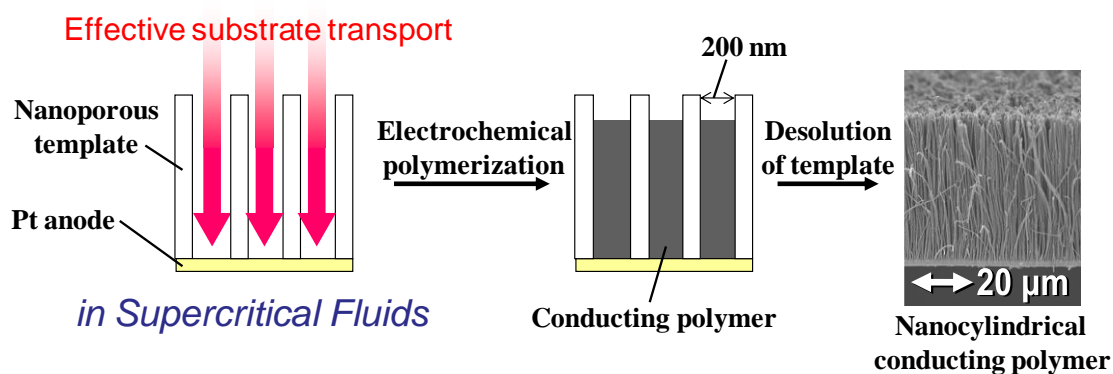


Fig. 4-3 Preparation of nanocylindrical conducting polymer using template electrochemical polymerization in a supercritical fluids.

そこで本章では、タンデム超音波乳化により調製されたナノエマルジョン溶液を用いて導電性高分子ナノシリンダーを作製する方法を提案する。第 2 章において 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) モノマーを含む水電解液に、周波数の異なる超音波を逐次的に照射 (20 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz) することにより、可視光の散乱が全くない数十 nm オーダーの液滴からなる透明なナノエマルジョン溶液を作製することに成功している。第 3 章では、タンデム超音波乳化法により得られたナノエマルジョン溶液を用いて電解重合を実施したところ、高い透明性と高い電気導電性を兼備した膜材を創製することにも成功した。すなわち第 3 章で行った実験により、タンデム超音波乳化法を利用した材料合成の一例を示したわけであるが、更なる応用展開が望まれる。タンデム超音波乳化法は形成する液滴のサイズをナノオーダーにまで細分化できることを特徴としており、ナノレベルで構造制御された材料合成へ活用できる可能性を秘めている。そこで、

このような非常に小さな液滴の分散したエマルジョン溶液をテンプレート電解合成法の反応媒体に用いれば、微細なモノマー液滴の充填を介して高密度なシリンダー材の形成が期待できる (Fig. 4-4)。そこで、本章では、タンデム超音波乳化法を利用するナノエマルジョン電解法の更なる高度化を目的に据え、テンプレート電解重合への応用を試みた。

本研究では、ナノエマルジョン溶液を用いて多孔質電極上にテンプレート電解重合を行い、ナノシリンダーの作製を実施した。導電性高分子モノマーとしては、第 3 章と同じく EDOT を選定した。

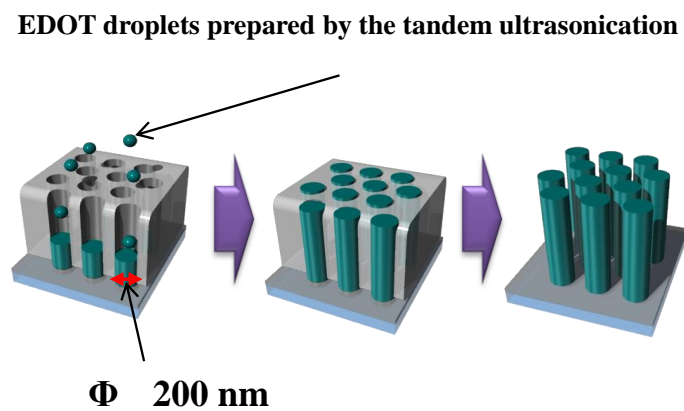


Fig. 4-4 Preparation of nanocylindrical PEDOT using template electrochemical polymerization in tandem acutic emulsified solution.

4-2. 実験結果および考察

4-2.1. アセトニトリルを溶媒としたテンプレート電解重合

ここでは多孔質アルミナテンプレート電極を用いたナノシリンダーの作製について述べるが、PEDOT のナノシリンダーを作製する上で重要なことは鋳型となるテンプレートの膜厚とナノシリンダーの長さとの兼ね合いである。多孔質テンプレート電極を用いて電解重合法により細孔内部に導電性高分子を形成させる際、過度に重合を進行させてしまうとシリンダーが鋳型上部に達し、その後、鋳型の上面に重合膜が形成されてしまう。その結果、重合後にテンプレートを取り除くと上部に形成された膜の重さでシリンダーが倒壊してしまう。本研究ではまず初めに、重合膜を作製する上で最も一般的であるアセトニトリル溶液 (EDOT: 20 mM と支持電解質 LiClO_4 : 1 M を含むアセトニトリル溶液) を用いてテンプレート定電解重合 (1.4 V vs. SCE) を実施し、形状の観察を行った。まず初めに、それぞれの重合時間においてテンプレート電解重合を行った際の重合挙動を光学顕微鏡による鋳型の断面写真により観察した (Fig. 4-5)。この結果からもわかるように重合時間が 75 sec 以上の場合では PEDOT (黒色の部分) が疎らに成長していることが分かった。また、それぞれの重合時間における通電量を算出すると、12 sec ($0.13 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$)、75 sec ($0.32 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$)、135 sec ($0.64 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$)であった。

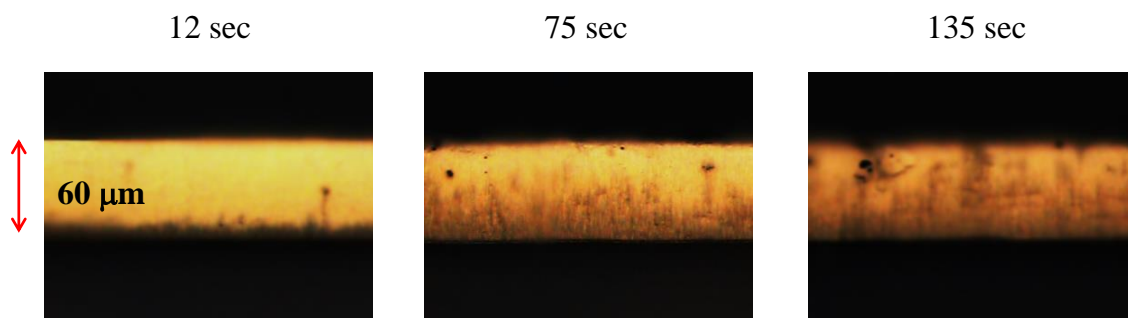


Fig. 4-5 Optical microscope images showing cross-sections of nanoporous membranes (60 μm thick, 200 nm pore size) filled with PEDOT electrodeposited for several passing time period (indicated). Electrodeposition was carried out at 1.4 V vs. SCE in acetonitrile solution.

Fig. 4-6にはアセトニトリルを溶媒に用いてそれぞれ異なる重合時間でEDOTのテンプレート電解重合を行った際のSEM像を示す。その結果、75 sec (通電量: $0.32 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$) 以上の電解時間で重合膜を形成させると重合膜にシリンダーが押しつぶされた様子を確認できた。これは、アセトニトリル中で重合を行うと重合が急速に進行してしまい、導電性高分子が鋳型の上面まで形成され、重合後に鋳型を取り除いた結果、シリンダーが上部に形成された重合膜に押しつぶされた形状になったものと考えられる。以上の結果を踏まえ、電解時間を12 sec (通電量: $0.13 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$) に減らしテンプレート電解重合を実施したところ、シリンダー上に膜が形成されることはなかった。しかしながら、Fig. 4-6 a,bからもわかるようにシリンダーの上部に膜は確認できなかったものの形成されたシリンダーはほぼすべて倒壊しており、極めて強度が低いものであった。より高倍率においてシリンダーの先の部分を観察したところ大部分がチューブ状になっており、このことからシリンダーの強度が損なわれていることが確認できた。Fig. 4-7に、電解媒体にアセトニトリル溶液を用いた場合におけるシリンダーの倒壊する様子の概念図を示す。

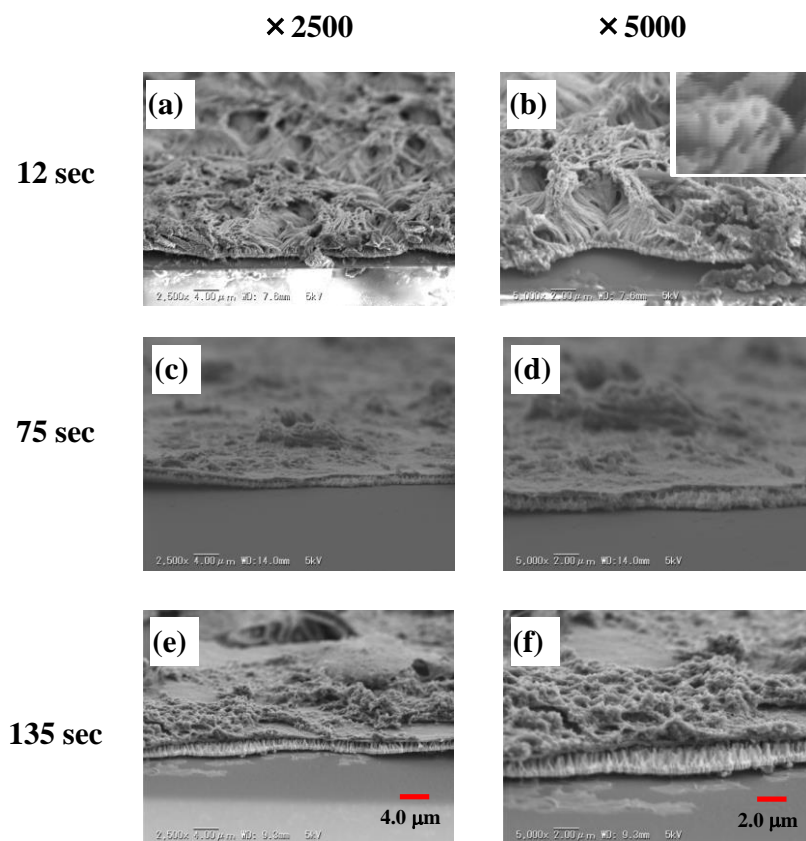


Fig. 4-6 SEM images showing cross-sections of PEDOT membranes electrodeposited for several passing time period (indicated). Electrodeposition was carried out at 1.4 V vs. SCE in acetonitrile solution.

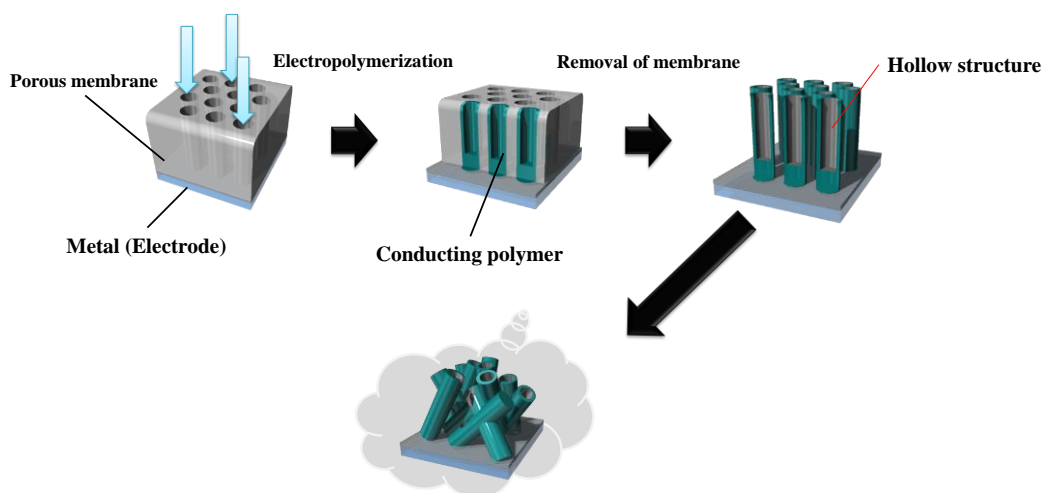


Fig. 4-7 Schematic representation of template electrochemical polymerization of EDOT in acetonitrile solution.

4-2.2. PEDOT ナノシリンダーのテンプレート電解合成

ここでは、前項までの知見を踏まえ、エマルジョン溶液を用いてテンプレート電解重合を行った。20 kHz の超音波乳化工程及び、タンデム超音波乳化工程 (20 kHz (5 min) → 1.6 MHz (5 min) → 2.4 MHz (5 min)) により調製したエマルジョン溶液を利用してテンプレート定電位電解重合 (1.4 vs. SCE) した際の電流-時間曲線を Fig. 4-8 に示す。また、比較実験として、EDOT モノマーはわずかながらではあるが水に溶解するため、1 M LiClO₄ 水溶液に EDOT モノマーを飽和溶解させた電解液中でもテンプレート電解重合を実施した。前項において電解重合を過度に行うと、鋳型の上部まで析出ポリマーが達し、その後鋳型の上にポリマー膜が形成されてしまうことを見出した。そこで、本ナノエマルジョン溶液に対し予備実験を行った結果、800 sec 以内の重合時間であればシリンダーが鋳型上部にまで達することがないことを確認したので、ここでは重合時間を 800 sec とした。その結果、タンデム超音波乳化工程を経て得られたナノエマルジョン溶液中においてテンプレート電解重合を行った場合、流れた電流値は他の条件のもの比べると大きく、重合が円滑に行われていることが確認できた。これは、タンデム超音波乳化法によって形成されたモノマー液滴が数十 nm オーダーであり、細孔内 (細孔径 : 200 nm) へのモノマー充填がスムーズに行われた為と考えられる。これに対し、20 kHz の超音波乳化により得られたエマルジョン溶液を用いてテンプレート電解重合を行うと、電流がそれほど流れず重合が効率よく進行していないことがわかった。これは、超音波単独照射によって形成されるモノマー液滴の大きさは 300~400 nm 前後であり、細孔直径 200 nm の鋳型の中に液滴が進みづらくなり電流があまり流れなかったものと推察される。また、EDOT を飽和溶解させた水電解溶液中で電解重合を行った結果、わずかながらではあるがバックグラウンドと比較すると電流が流れており、水に溶解した EDOT が電解されていることが示された。

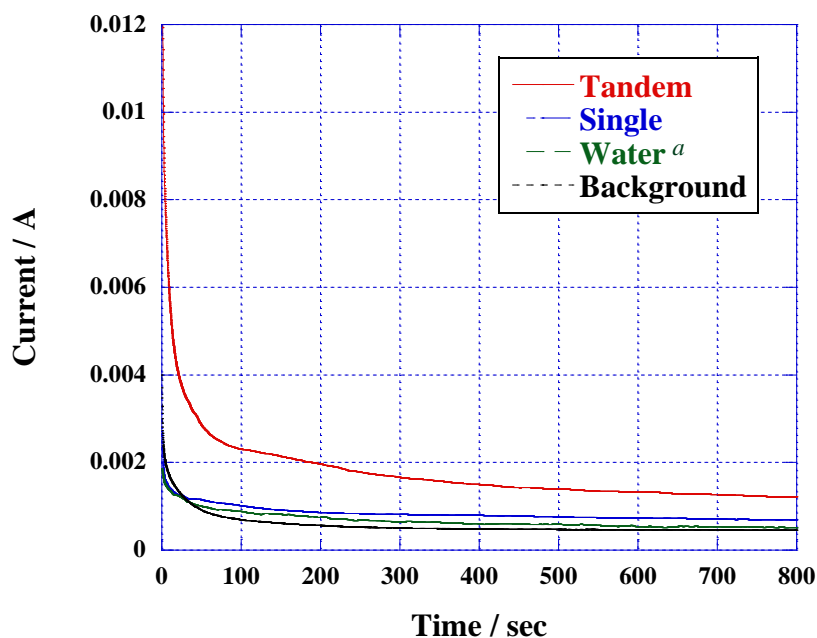


Fig. 4-8 Current-time curves for the constant-potential electropolymerization in (red, blue) emulsified solutions and (green) saturated EDOT aqueous solution. Emulsification conditions were (blue line) 20 kHz, 5 min and (red line) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 5 min.^a Aqueous solution dissolved EDOT was used.

4-2.3. PEDOT ナノシリンダーの断面観察

Fig. 4-9 にはそれぞれの電解媒体において電解時間 800 sec 後の鋳型電極の断面を光学顕微鏡により観察したものを示す。その結果、いずれの電解媒体を用いた場合でも、電解が進むにつれてポーラスアルミナ (白色) 下部にある白金電極から PEDOT (黒色) が形成されている様子が確認できた。さらに、タンデム超音波乳化法により調製されたエマルジョン溶液を用いた場合では、PEDOT の長さが他のものと比べると長く、高効率に電解が進行することが明らかとなった。引き続き、重合時間 800 sec 後に

おける通電量を測定した。それぞれ、透明ナノエマルジョン中での通電量は $1.91 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、20 kHz 単独の超音波を用いて作製したエマルジョン溶液中では $0.85 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、EDOT が溶解した水電解溶液中では $0.69 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ となった。透明ナノエマルジョン溶液中での通電量は他のものと比較すると 2~3 倍近くもの大きさになったことから重合が大幅に促進されたことがわかる。

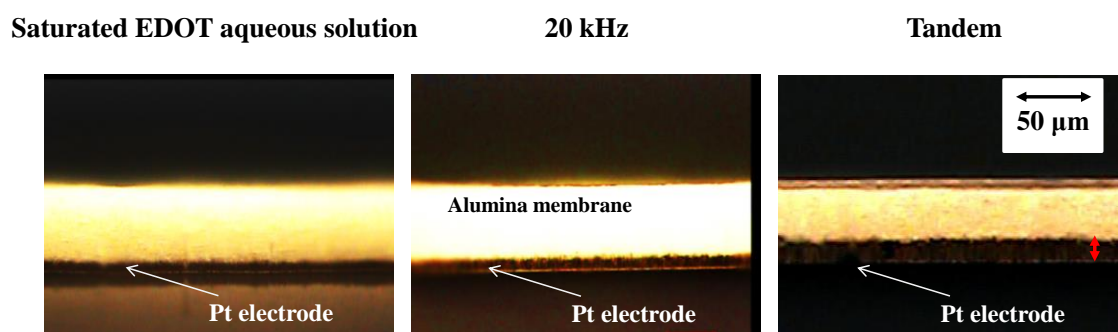


Fig.4-9 Optical microscope images showing cross-section of PEDOT-filled porous alumina membranes. Electrodeposition was carried out at 1.4 V vs. SCE in acetonitrile solution.

4-2.4. PEDOT ナノシリンダーの走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

定電位電解 (1.4 vs. SCE) 800 sec 後に鋳型を溶解して得られた PEDOT ナノシリンダーの SEM 像を Fig. 4-10 に示す。20 kHz 単独の超音波を用いて作製したエマルジョン溶液及び EDOT が溶解した水電解溶液中で合成した PEDOT ナノシリンダーは、電解後に鋳型を除去するとシリンダーが倒壊してしまうことが分かった (Fig. 4-10 a, b)。シリンダーの先端を観察すると、いずれの条件でもチューブ状になっていることが確認でき、結果としてシリンダーの強度が低下したことにより倒れたものと考えられる (Fig. 4-11 a, b)。また、Fig. 4-10 a, b の結果を見るとシリンダーの長さがほぼ同じであること

が分かった。超音波単独照射によって形成されるモノマー液滴の大きさは300~400 nm前後であり、細孔直径200 nmの鋳型の中に液滴が侵入するのが極めて困難であると予想される。従って、20 kHz単独の超音波乳化工程により作製されたナノシリンダーは、液滴自体が細孔内部に進入して反応したものではなく、水に飽和溶解したEDOTが電解析出し、結果としてFig. 4-10 aと同じような長さになったものと考えられる。一方、透明ナノエマルジョン溶液中で合成したものは電極に対して直立していることが確認された (Fig. 4-10 c)。これは、タンデム超音波乳化法によって形成されたモノマー液滴が数十nmオーダーであり、細孔内へのモノマー充填がスムーズに行われた為、直立できるだけの強度を得たものと推察される (Fig. 4-12)。また、形成されたシリンダーの先端を観察するとチューブ状ではなくしっかりとしたワイヤー状であることが確認できた。(Fig. 4-11 c)

以上の結果より、タンデム超音波乳化法により形成されたナノエマルジョンをテンプレート電解合成における電解媒体に用いる事で、従来の反応媒体では困難であった「正確な構造の転写」と「強固なシリンダーの作製」を容易に達成できることが明らかとなった。

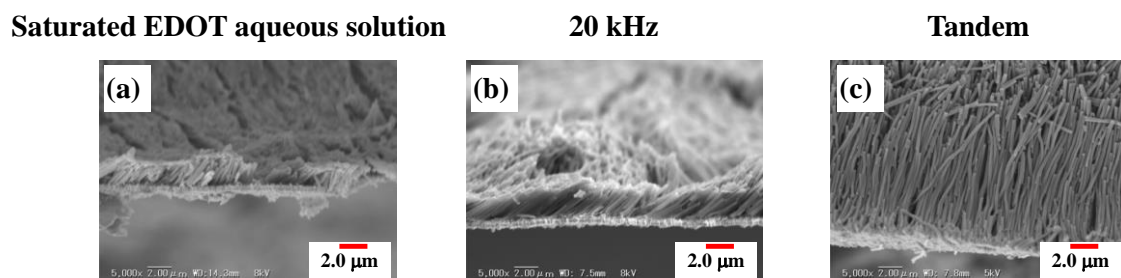


Fig. 4-10 Cross-sectional SEM images of cylindrical PEDOT synthesized in (a) saturated EDOT aqueous solution and (b and c) acoustically emulsified solutions. Emulsification conditions were (b) 20 kHz, 5 min and (c) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 5 min.

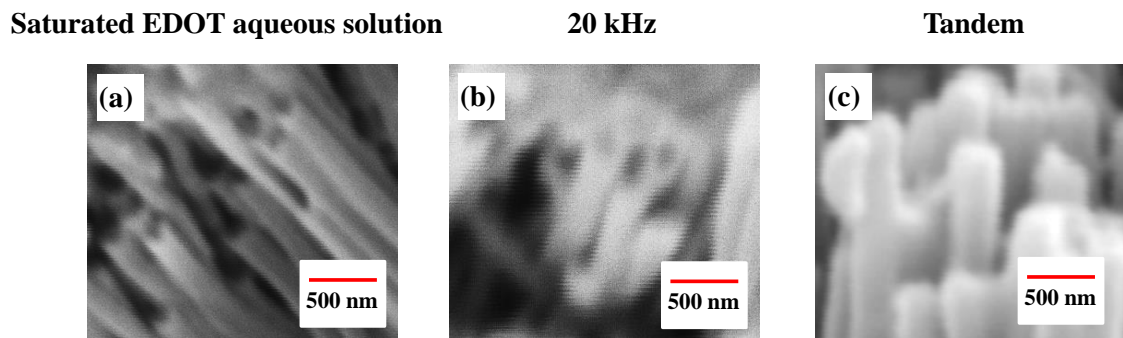


Fig. 4-11 Cross-sectional SEM images of cylindrical PEDOT synthesized in (a) saturated EDOT aqueous solution and (b and c) acoustically emulsified solutions at a higher magnification. Emulsification conditions were (b) 20 kHz, 5 min and (c) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 5 min.

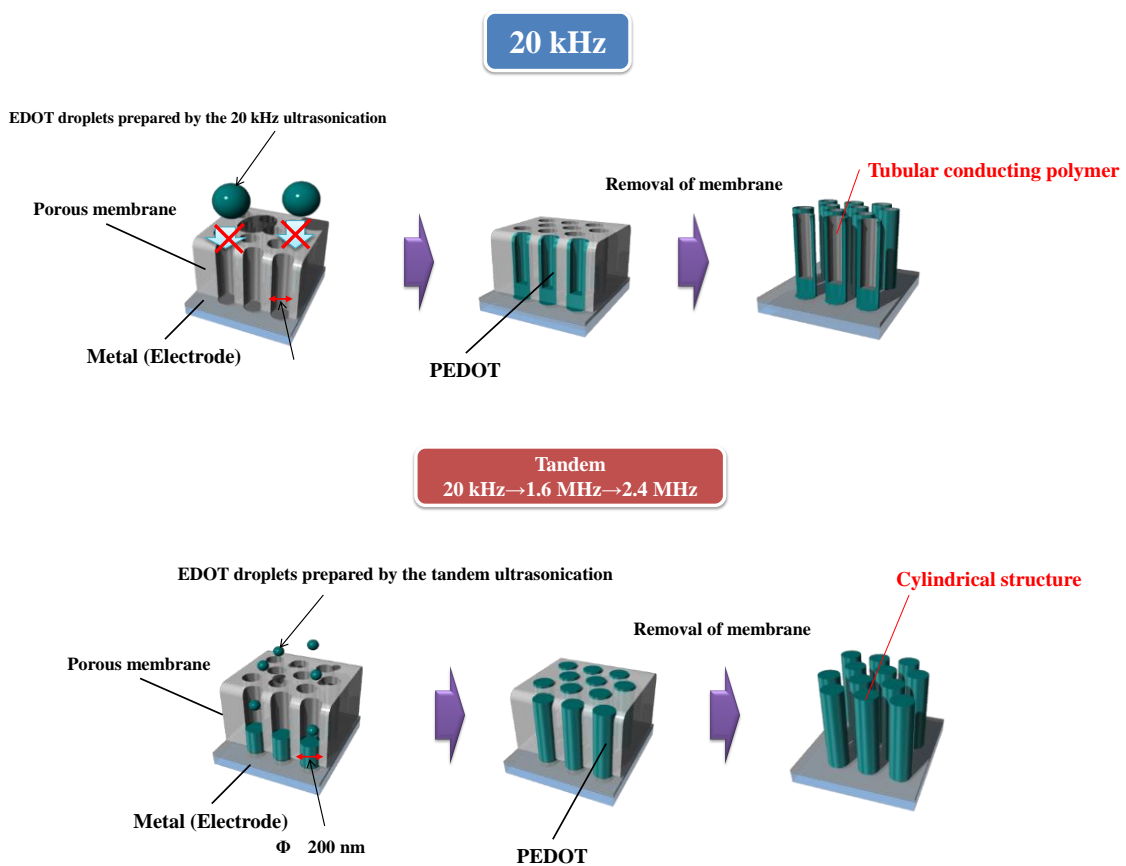


Fig. 4-12 Schematic representation of templated electropolymerization in acoustic emulsified solution (20 kHz) and tandem acoustic emulsified solution (20 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz).

4-2.5. 汎用性の検討

前項において多孔質アルミナ膜を用いてテンプレート電解重合を行うことにより PEDOT のナノシリンダーを合成できることが示された。多孔質アルミナ膜は、膜作製時に陽極酸化の電位や条件を変化させることで細孔径、細孔形状を制御できることが知られているが、細孔構造の多様性については多孔質ポリマーに劣るものと考えられる。さらに、市場においても多孔質ポリマーは広く使われており、様々な細孔形状を有するポリマー膜を購入することが容易である。つまり、本手法において多孔質ポリマーを鋳型として用いる事が出来れば導電性高分子ナノ構造体のデザインを広げることに繋がり有意義であると考えられる。

そこで本項では、これまでの実験で用いてきたポーラスアルミナ膜と同様の細孔径、細孔構造を持つ多孔質ポリエステル膜を鋳型とし、PEDOT ナノシリンダーの電解合成を行った。さらに、得られたナノシリンダーの形状を観察することにより、本手法における鋳型の汎用性を検討した。タンデム超音波乳化法により調製された透明ナノエマルジョン溶液、20 kHz 単独の超音波照射により調製されたエマルジョン溶液およびアセトニトリル溶液中のそれぞれにおいて、定電位電解(1.4 V vs. SCE)後、鋳型を加水分解して得られた PEDOT ナノシリンダーの SEM 像を Fig. 4-13 に示す。重合時間はいずれの媒体においても 600 sec とした。

結果より、アセトニトリル中で合成した PEDOT ナノシリンダーは凝集、もしくは倒壊してしまっていることがわかった。また、20 kHz 単独の超音波乳化工程を経て作製したナノシリンダーは長さの短いシリンダーが凝集しており白金に対して直立しているシリンダーはほぼ確認できなかった。この結果は前項で述べたものと同様、20 kHz の超音波により形成される液滴径は 300~400 nm であり、細孔内部に液滴が進入できず、水に飽和溶解した EDOT のみが電解反応により析出し結果として密度の低いシリンダーが形成されたために強度が脆くなったものと推察できる。これに対し、透明ナノエマルジョン溶液中で合成した PEDOT ナノシリンダーは、鋳型を除去した後にも白金に対して直立していることが確認できた。これらの結果は、前項で述べた

ポーラスアルミナ膜を鋳型として用いた PEDOT の形状とほぼ一致したものであった。以上の結果から、透明ナノエマルジョン溶液中における PEDOT ナノシリンダーのテンプレート電解合成において、ポーラスアルミナ膜だけでなくポリエステル膜を鋳型として用いる事が可能であることが示された。

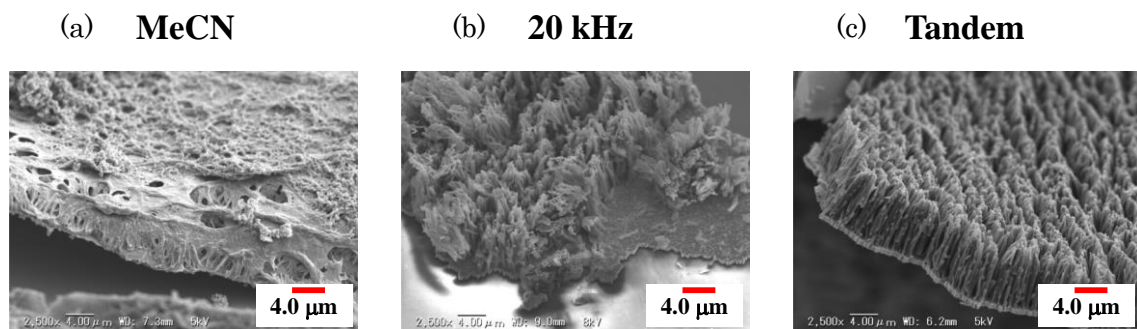


Fig. 4-13 Cross-sectional SEM images of cylindrical PEDOT synthesized in (a) acetonitrile solution and (b and c) acoustically emulsified solutions. Emulsification conditions were (b) 20 kHz, 5 min and (c) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 5 min.

4-3. 結論

本章では、タンデム超音波乳化法を活用した導電性高分子材料の構造制御型合成を試みた。タンデム超音波乳化法により調製されたナノエマルジョン溶液をテンプレート電解重合の電解媒体に用いた場合、従来法では実現が困難であった「正確な構造の転写」と「強固なシリンダーの作製」を容易に達成することができた。

このようにタンデム超音波乳化法の利用は、ナノ構造体を形成する上で有用なツールになるものと考えられ、ナノ材料合成における新たな方法論として今後の発展が期待される。

4-4. 実験項

4-4.1. 試薬

本章において用いた試薬を以下に示す。これらの試薬は市販品をそのまま使用した。

モノマー: 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) Aldrich

支持電解質: 過塩素酸リチウム (無水) 試薬 1 級 関東化学

洗浄溶媒: アセトニトリル 試薬特級 関東化学

また、用いた蒸留水は、SA-2100E1 東京理化工機 で水道水を単蒸留したものを用了。

4-4.2. 実験装置

○反応装置

電解電源: ALS/CHI 電気化学アナライザー630C (CH Instrument, Inc.)

: ポテンショ/ガルバノスタット HABF501 (北斗電工)

電解セル: ガラスビーカーセル

○電極 (Fig. 4-14 参照)

作用極: 鋳型を備え付けた白金電極 (Fig. 4-14 参照)

対極: 白金電極 $2 \times 2 \text{ cm}^2$

参照極: 飽和カロメル電極 (SCE) (飽和 KCl 水溶液の塩橋を使用)

○分析装置及びその他

走査型電子顕微鏡：VE-8800 (KEYENCE)

イオンコーター：IB-3 (EIKO)

電気化学測定機器：モデル 2323 バイポテンショスタット (ALS Co., Ltd)

4-4.2.1. 鋳型を備え付けた白金電極の作製

鋳型となるナノ多孔体には、Whatman 社製の多孔質アルミナ膜 (Anodisc 13, 膜厚 60 μm , 細孔径 200 nm, 空孔率 50%) および、Whatman 社製の多孔質ポリエステル膜(CycloporeTM Track Etched Membrane, 膜厚 15 μm , 細孔径 200 nm, 空孔率 16%) を用いた。多孔質膜を鋳型として用いた電極作製手順の概略図を Fig. 4-14 および Fig. 4-15 に示す。

まず始めに、鋳型とする膜の片面にイオンコーターを用いて 2 時間の白金スパッタコーティングを施した。次に、導電性ペースト (ドータイト D-500, 藤倉化成) を用いてスパッタを行った白金面に白金リード線 ($\phi = 0.4 \text{ mm}$) を取り付けた。続いて、ガラス板およびエポキシ系接着剤 (S-40 B8 270Ps, 太陽インキ製造) により、鋳型として用いる膜の白金面を保護すると同時に、鋳型表面に露出している多孔質面が直径 1 cm の円 (0.78 cm^2) になるようにコーティングし、オーブンで加熱乾燥 (150 $^{\circ}\text{C}$, 1h) させることで鋳型を備え付けた白金電極を作製した。

ポリエステル膜は柔軟であるため、ポリエステル膜に 500 nm の白金スパッタを施した場合、膜が白金層の張力により反り返ってしまい、電極への加工が困難となってしまう。また、厚み 100 nm や 200 nm の白金スパッタでは、膜表面の細孔を十分に覆い切れず、導通が不十分となってしまった。そのため、多孔質ポリエステル膜に対しては、白金層の厚みを約 400 nm とした。

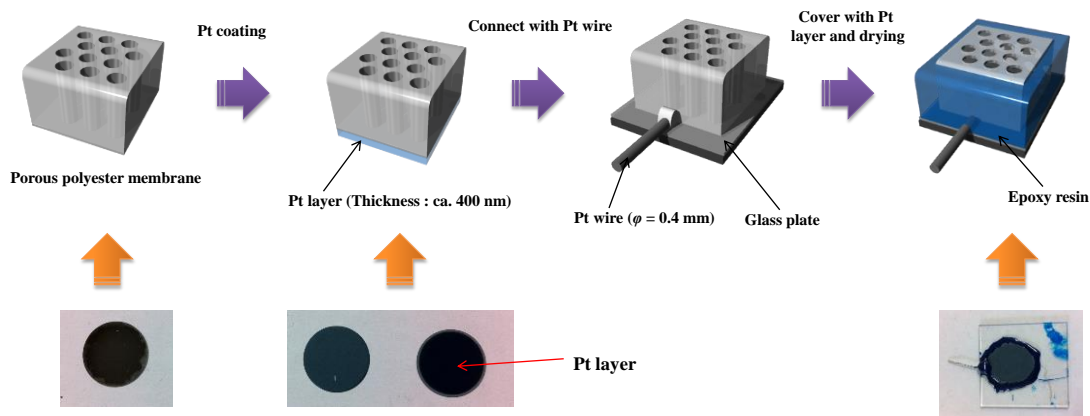


Fig. 4-14 Procedure for preparation of porous aluminum/Pt electrode.

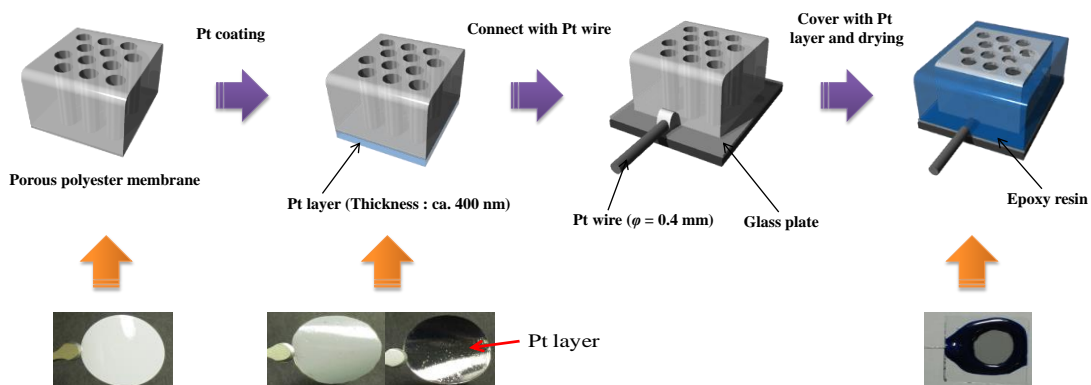


Fig. 4-15 Procedure for preparation of porous polyester/Pt electrode.

4-4.2.2. SEMによる形状観察

定電位電解により導電性高分子を重合した後、細孔内に導電性高分子ナノシリンダーが含まれた状態の作用極を回収し、アセトニトリルで数回洗浄した。得られたサンプルの鋳型を取り除くために、多孔質アルミナ膜を鋳型とした電極は、1 M NaOH 水溶液中に6時間以上浸した後、イオン交換水で洗浄することにより多孔質アルミナ膜を加水分解した。多孔質ポリエステル膜を鋳

型とした電極は、19 M NaOH 水溶液中に 6 時間以上浸漬させ以後の操作は多孔質ポーラスアルミナ電極の時と同様に行った。このようにして得られた導電性高分子ナノシリンダーをイオン交換水で数回洗浄し、同様にアセトニトリルで数回洗浄した後に減圧乾燥し、SEM により表面観察を行った (Fig. 4-16 参照)。

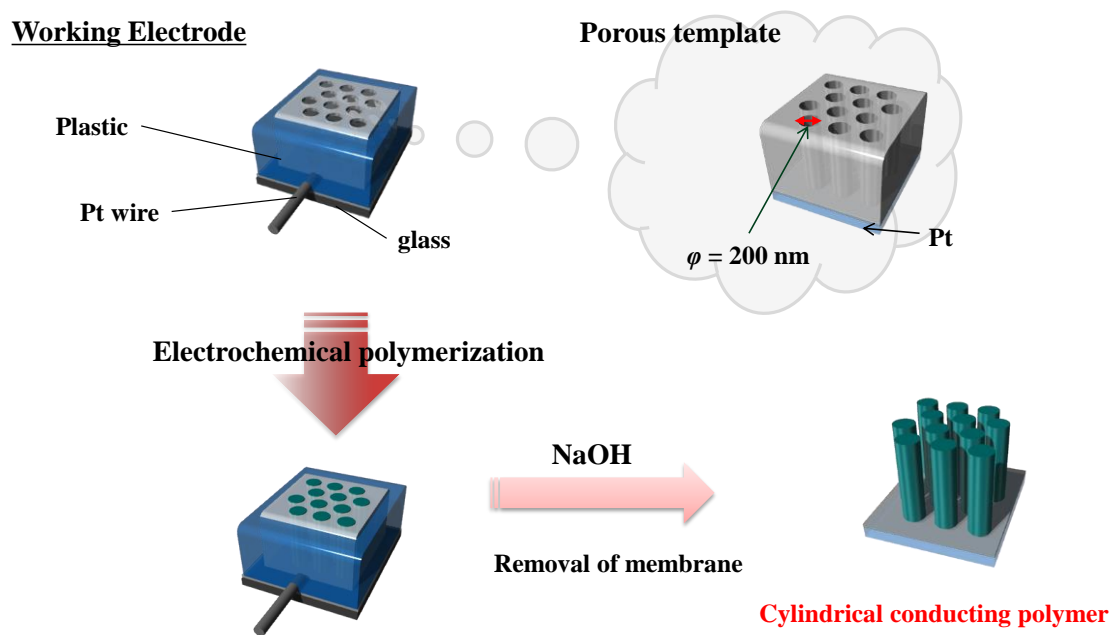


Fig. 4-16 Procedure for preparation of nanocylindrical conducting polymer.

4-5. 参考文献

- (1) S. J. Hurst, E. K. Payne, L. Qin and C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2672 (2006).
- (2) A. K. Wanekaya, W. Chem, N. V. Myung and A. Mulchandani, *Electroanalysis*, **18**, 533 (2006).
- (3) J. Wang, *J. Mater. Chem.*, **18**, 4017 (2008).
- (4) W. Shi, P. Liang, D. Ge, J. Wang and Q. Zhang, *Chem. Comm.*, **23**, 2414 (2007).
- (5) David G. W. Goad, M. Moskovitz, *J. Appl. Phys.*, **49**, 2929 (1978).
- (6) R. M. Penner, C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2206 (1986).
- (7) C. R. Martin, *Science*, **266**, 1961 (1994).
- (8) T. R. Kline, M. Tian, J. Wang, A. Sen, M. W. H. Chan and T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.*, **45**, 7555 (2006).
- (9) C. John, C. R. Martin, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1075 (1997).
- (10) C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **8**, 1739 (1996).
- (11) R. Umeda, H. Awaji, T. Nakahodo and H. Fujihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3240 (2008).
- (12) M. Motoyama, Y. Fukunaka, T. Sakka and Y. H. Ogata, *Electrochim. Acta.*, **53**, 205 (2007).
- (13) O. Reynes, S. Demoustier-Champagne, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, D130 (2005).
- (14) M. Atobe, S. Izuka, H. Yamamoto and T. Fuchigami, *Chem. Lett.*, **36**, 1448 (2007).
- (15) M. Atobe, N. Yoshida, K. Sakamoto, K. Sugino and T. Fuchigami, *Electrochim. Acta.*, **87**, 409, (2013).

第5章

タンデム超音波乳化法を利用した

固体型色素増感太陽電池の創製

5-1. 緒言

太陽光発電はクリーンなエネルギー源開発の観点から注目を集め、多くの技術開発がなされている。太陽電池がこの世に登場したのは1954年のことであり、それはアメリカのベル研究所で発明されたシリコン太陽電池である。シリコン太陽電池はこれまでの60年近くの歴史のなかで、持続的な改良がなされ、現在発電効率は24.5%に達している。しかしながら、シリコン太陽電池による発電は他の発電方法と比較して発電量に対する製造コストが割高な点や、原料として高純度の有毒なシランガスを使用しなければならないこと、また、製造プロセスが真空プロセスを用いたエネルギー多消費型であるなどの欠点を有しており、現在のところ広く普及するには至っていない。したがってより低コストかつ高効率な電池技術の開発が必要とされている。

このようなシリコン型太陽電池に対し、1991年にスイスのローザンヌ工科大学のGrätzel教授のグループが酸化チタンを用いた色素増感太陽電池を開発し、10%という高い光電変換効率と低コスト化を実現したことから一躍脚光を浴びた[1-2]。

色素増感型太陽電池セルは、一般的に、半導体電極（光電極）と増感色素、酸化還元対（レドックス対）を含む電解液、および対極から形成される。Fig. 5-1 に一例として色素増感型太陽電池セルの典型的な構造を示す。半導体としてはTiO₂ や ZnO、SnO₂ といった金属酸化物が用いられる。これらの半導体はバンドギャップが広く、太陽光の内、紫外線領域にしか吸収帯を持たない。しかし酸化物であるため化学的に安定である上、焼結することにより多孔質構造をとることが出来る。この多孔質構造により、実質的な表面積が広くなり、表面により多くの色素分子を吸着させることが出来る。光電極としてはこれらの多孔質半導体を、SnO₂ などの酸化物透明性導電性膜（Transparent Conducting Oxide:TCO）付きガラス（以下 TCO 基板）上に焼結させたものが用いられる。増感色素には酸化物半導体の吸収波長領域の狭さを補うために、可視光領域に広い吸収帯を持つことが望まれる。Grätzel セルにおいては、Ru 錯体色素がよく用いられる。Ru 錯体色素は、シアニンやクロロフィルといった有機色素と比較して可視光領域での吸収帯が広い上、

光励起された電子の寿命が長く、励起電子が半導体へ注入された後に生じる酸化種が安定であるという特徴を持つ。電解質には、光電極と対極間の電子のやりとりを行うレドックス対として I/I_3^- が使われることが多く、溶媒としてはアセトニトリルのような有機溶媒が用いられる。また対極には、電解液中の化学種に対する安定性や、レドックス対の酸化還元反応への触媒作用が求められ、Pt を TCO 基板上にスパッタしたものなどが用いられる。

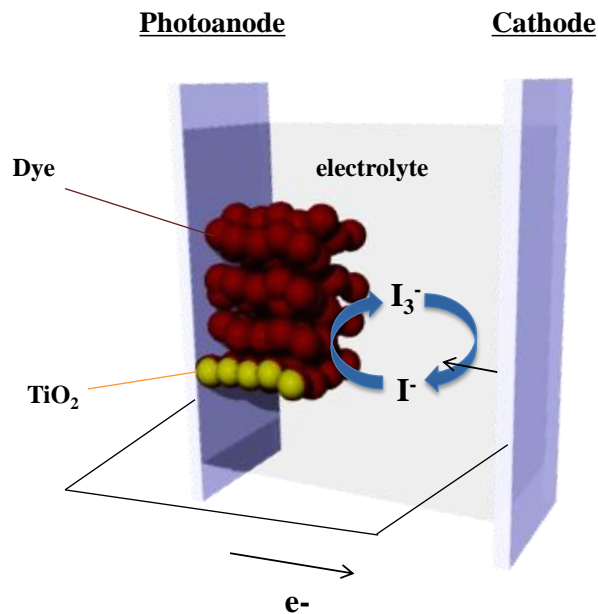


Fig. 5-1 Schematic representation of typical structure of dye sensitized solar cell.

Fig. 5-2 に Grätzel セルのエネルギーダイアグラムを示す[3]。色素増感太陽電池セルの設計には各材料の HOMO と LUMO の準位の高低に基づき、色素から励起された電子とホールの流れを考える必要がある。TCO 基板を透過し入射した太陽光はチタニア表面に化学吸着された増感色素に吸収される。光吸収により Ru 錯体色素は基底状態から励起状態になり、励起状態の Ru 錯体色素の電子はチタニアの伝導帯に注入され、Ru 錯体色素は酸化される。この時、増感色素か

らチタニアへ電子が効率的に注入されるためには、色素の励起エネルギー準位が半導体の伝導体のエネルギー準位 (Conduction Band) よりも負側にある必要がある。チタニア層に注入された電子はチタニア結晶内を拡散し、TCO 基板、外部回路を通過して対極へと移動し、一方で酸化された色素 (S^+) はレドックス対の I^- から電子を受け取り基底状態の色素 (S^0) へ還元される。 I^- は色素により酸化され I_3^- になり拡散により対極へと移動し、 I_3^- は対極において電子を受け取り、 I^- に戻る。以上が電子の一連のサイクルとなる。この太陽電池の最大発生電位 (Maximal Voltage) は光電極半導体のフェルミレベル (チタニアの n 型半導体では伝導体準位に近い) とレドックスメディエーターの酸化還元電位との差で規定される。チタニア光電極のエネルギー準位は SCE に対して -0.7 V 、 I^-/I_3^- メディエーターの酸化還元電位は SCE に対して $+0.2\text{ V}$ と評価されている。したがって、この組み合わせの場合は 0.9 V が最大発生電位となる。色素増感太陽電池の特徴の一つは、シリコン太陽電池のような pn 接合とは異なり、電子のみが半導体電極に注入されるため、電子と正孔の再結合が起こりにくく電荷分離が効率的であるといわれている。しかし、研究開始後 10 年を経た現在でも広く実用化に至っていない。この一つの原因としては、有機溶剤を含む電解液を使用していることが挙げられる。有機溶剤は揮散しやすく、電池としての長期安定性に課題がある。また、セルが破損した場合には漏液など安全性の問題も懸念される[3]。

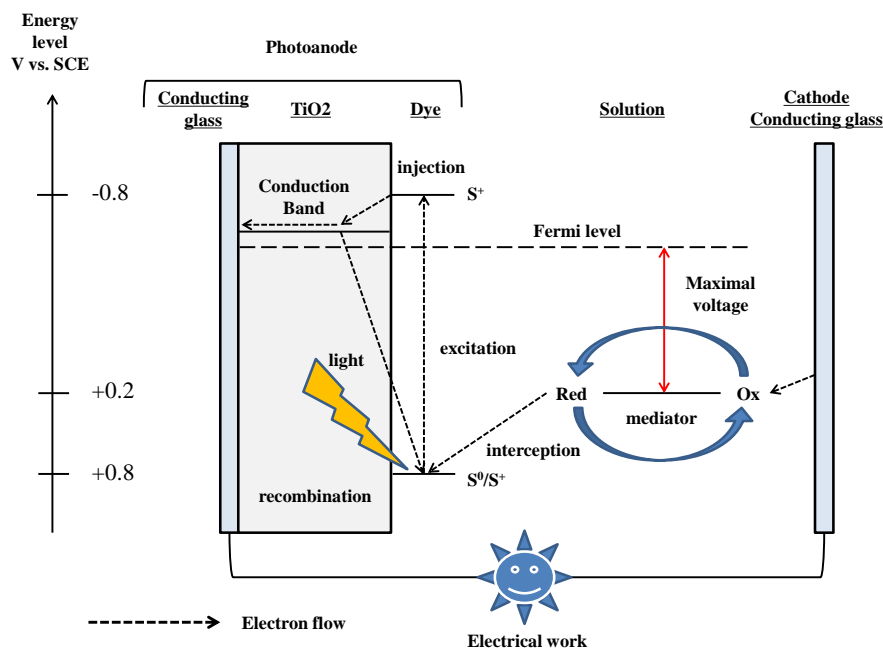


Fig. 5-2 Energy diagram of Dye Sensitized Solar Cell.

近年ではこの問題を本質的に解決する手段として電解質の固体化が検討されている[4-12]。電解質を固体化することによって、色素増感型太陽電池それ自体をフィルム化することが可能となり、用途の大幅な拡大が期待される。最初に多孔質チタニア内に固体を導入して固体型色素増感太陽電池セルを作製したのは、Tennekone らのグループであった[4]。同氏らは、電解液の代わりに正孔輸送剤のはたらきをする無機 p 型半導体材料として CuI を使用して固体化を行っている。また、1997 年に大阪大学の柳田らのグループは導電性高分子を有機 p 型半導体材料（正孔輸送層）として利用し固体化することに成功している[5-7]。柳田らは、光照射によって生成する色素の空の準位を利用してピロールを酸化重合することで正孔輸送層（ポリピロール）を形成している（Fig. 5-3）。ポリピロールに代表される有機系導電性高分子は構造のチューニングが容易であり、発電効率を高めるための正孔輸送層の設計が比較的容易に行えるものと考えられている。しかしながら現在、固体型色素増感太陽電池は一般的に湿式系よりも変換効率が低く、主な原因としては色素分子と正孔輸送層との密着が難しいことが挙げられている。一般に太陽電池は短絡電

流が大きく、開放電圧（Voc）が高いほど変換効率が高い。ここでいう短絡電流とは、色素増感太陽電池セルに流れる電流の最大値であり、開放電圧は、最大の起電力のことを指す。短絡電流を向上させるには、光吸収率を高めることや、電子の移動を失活させないなどの工夫が必要となる。また、開放電圧を大きくするためには光によって生成された電子と色素酸化体との再結合を防ぐことが望まれる。つまり、色素と正孔輸送層の界面がより密接になるようにデバイスを構築すれば短絡電流や開放電圧を改善できるものと考えられる。そのため、固体化色素増感型太陽電池を実用レベルにまで引き上げるには正孔輸送層と電極との界面における接触不良を解決しなければならず、この問題点を解決する新たなプロセスの構築が求められている[3]。

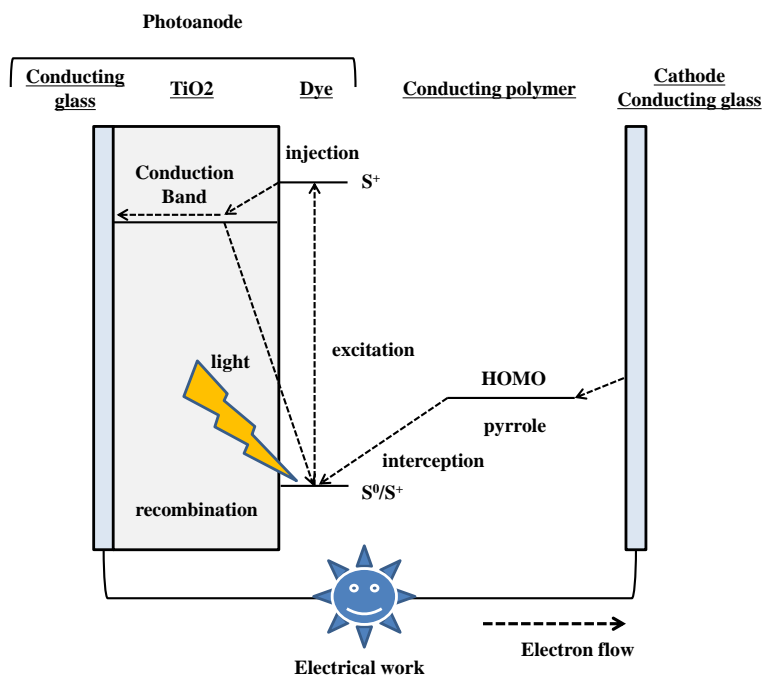


Fig. 5-3 Energy diagrams of Solid-State Dye Sensitized Solar Cell.

そこで本章では、正孔輸送層と電極との界面における接触不良を改善する一つの方法として、ナノエマルジョン溶液を用いた導電性高分子モノマーの多孔質基体内部への効率的な充填と光電解重合による固体化を提案する。第4章では、タンデム超音波乳化法により得られたナノエマルジョン溶液を活用することで、多孔質材料内部へモノマー液滴の充填を介して高密度なナノシリンドラ材が形成できるという知見を得た。色素増感型太陽電池に用いられている多孔質チタニアの細孔は一般的に 10 ~ 500 nm とされており、タンデム超音波乳化法で作製したモノマー液滴は、この細孔内に十分侵入することが可能であると考えた (Fig. 5-4)。つまりナノエマルジョン溶液を用いる事で、多孔質チタニア内に正孔輸送層の前駆体となる導電性高分子モノマーを効率的に進入させ、そのものを一気に重合すれば色素と導電性高分子との接触界面が密接なものとなり、従来法よりも効率の良い固体型色素増感太陽電池の開発が期待できる。また、本系では、デバイス作製の際にしばしば問題点として挙げられる界面活性剤などの不純物を一切含んでいないことも魅力的な点として挙げられる。本章では、固体型色素増感太陽電池を作製するにあたり、モノマーの選定や色素の検討も行ったので併せて報告する。

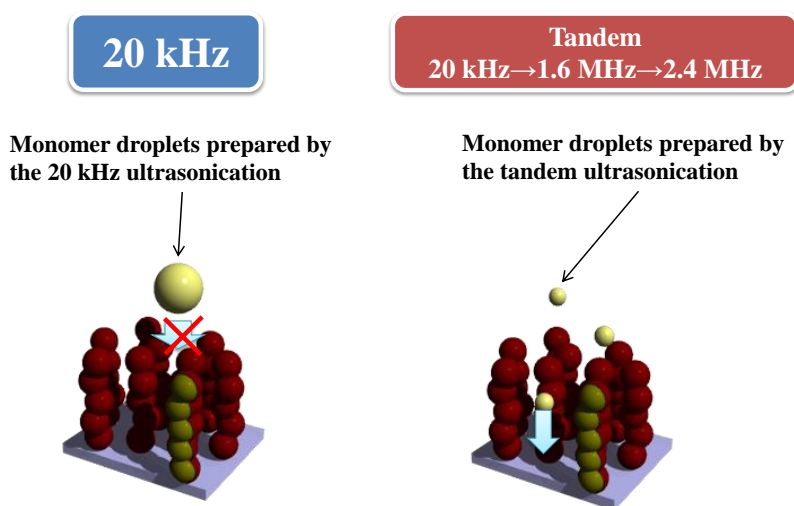


Fig. 5-4 Preparation of Solid-state dye sensitized solar cell using template electrochemical polymerization in tandem acoustic emulsified solution.

5-2. 実験結果および考察

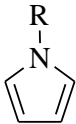
5-2.1. 正孔輸送層の選定

まず始めに、本系に適したモノマーの選定を行った。導電性高分子を正孔輸送層に用いる一般的な固体型色素増感太陽電池は、導電性高分子モノマーを有機溶媒中に溶解させ、光電解重合を行うことにより作製している。今回の実験では、超音波乳化により調製されたエマルジョン溶液を利用して正孔輸送層を形成させることを目的としたので、水に不溶なモノマーであることが求められる。更に、実験では光電解重合を利用して導電性高分子を形成させるため、モノマーは色素の HOMO の準位より負側の酸化電位を有していなければならない。そこで本項では、既に正孔輸送層の前駆体として報告されているピロールの誘導体に着目して前述した条件を満たすモノマーの選定を行った。

5-2.2. ピロール誘導体の水に対する溶解性の検討

まず初めに、様々なピロール誘導体を用いて水に対する溶解性を検討した。本系においては、モノマーが水に不溶であることが求められる。Table 1 にピロール誘導体の水に対する溶解性の結果を示している。いずれの実験も、支持塩として LiClO_4 を含む水溶液にモノマーを 10 mM になるように加えたものである。実験の結果、Entry1~3 のモノマーは、支持塩濃度を増やした場合でも溶解してしまい、本系には不適當であると結論付けた。一方で *N*-propylpyrrole は水に不溶であった。以上の結果より *N*-propylpyrrole を本研究で用いるモノマーの第一候補とした。

Table 5-1. Solubility of pyrrole delivative in water

Entry		solubility
1	R = H	soluble
2	R = Me	soluble
3	R = Et	soluble
4	R = <i>n</i> -Pr	insoluble

5-2.3. *N*-Propylpyrrole のリニアスイープボルタンメトリー

本項では、モノマーの酸化電位について検討する。チタニアに色素が担持された電極上で光電解重合を行うには、モノマーの HOMO の準位が色素の HOMO の準位よりも負側になくなくてはならない (Fig. 5-5)。色素増感太陽電池に用いられる色素は様々なものがあるが、多くの色素が HOMO の準位を +0.7~+0.9 V vs. SCE 付近に有しており [3]、選定しなければならないモノマーの HOMO の準位はそれよりもエネルギー準位が負側にあるものが望まれる。そこで、前項にて選定した *N*-propylpyrrole の酸化電位を測定した。Fig. 5-6 に示す *N*-propylpyrrole のリニアスイープボルタンメトリー測定結果より、*N*-propylpyrrole の電流の立ち上がりは +0.5~+0.6 V vs. SCE 付近であることが確認できた。したがって、*N*-propylpyrrole は光電解重合に付することが十分可能であると判断した。

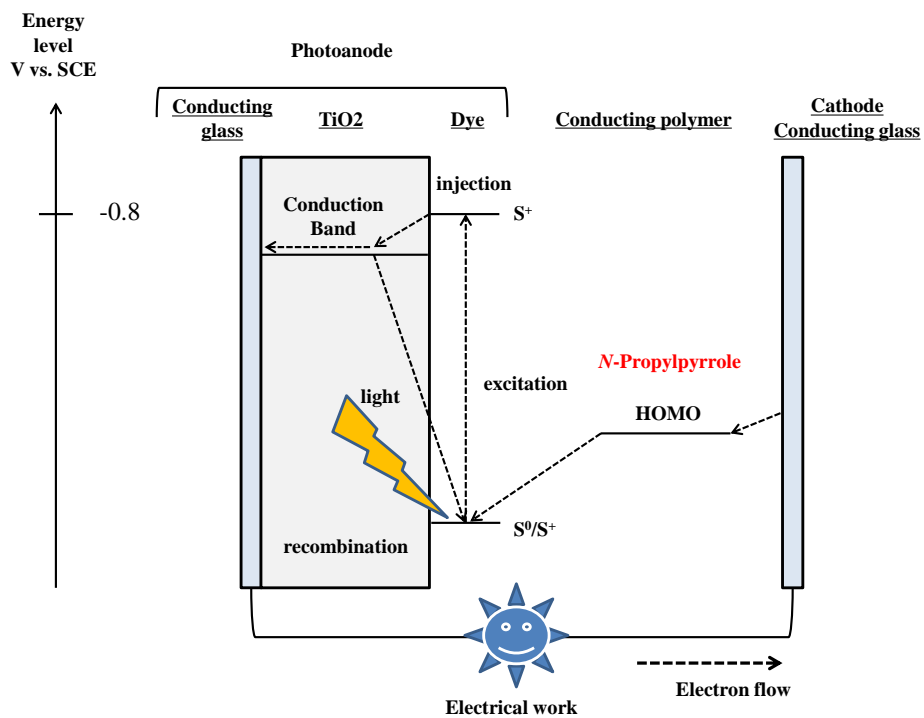


Fig. 5-5 Schematic presentation of solid state dye-sensitized solar cell

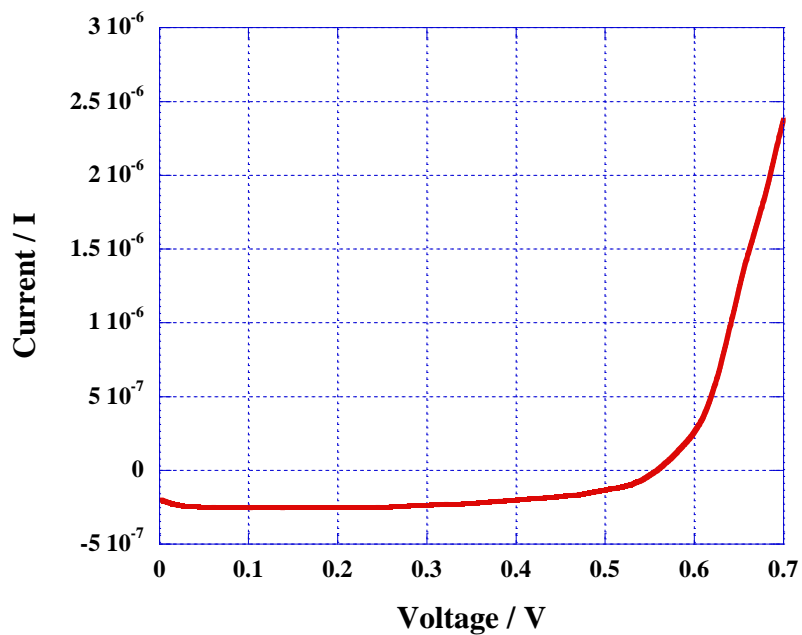


Fig. 5-6 Linear sweep voltammograms for the oxidation of *N*-propylpyrrole in acetonitrile solution (25 °C).

5-2.4. Poly(*N*-propylpyrrole)のリニアスイープボルタンメトリー

本項では、poly(*N*-propylpyrrole)の HOMO の準位について検討した。色素増感太陽電池を構築するには、電子移動が円滑に進むようにそれぞれの材料のエネルギー準位を適切に設計しなければならない。導電性高分子を正孔輸送層とする固体型色素増感太陽電池は、正孔輸送層のエネルギー準位が重要となる。固体型色素増感太陽電池が発電するには、導電性高分子（正孔輸送層）の酸化電位が色素の HOMO の準位よりも負側である必要がある。そこで本項では定電位電解重合 (1.2 V vs. SCE) により poly(*N*-propylpyrrole)膜を作製し、リニアスイープボルタンメトリーを実施することにより poly(*N*-propylpyrrole)の HOMO の準位を観測した。Fig. 5-7 には poly(*N*-propylpyrrole)のリニアスイープボルタンメトリー測定結果を示す。リニアスイープボルタンメトリー測定は LiClO₄ (1 M) が溶解したアセトニトリル溶液中で行った。その結果、poly(*N*-propylpyrrole)の酸化電位は約、+0.6~+0.7 V vs. SCE の間であることがわかった。このことから、poly(*N*-propylpyrrole)の HOMO の準位は一般的に使用される色素の HOMO の準位より負側にあるものと考えられる。以上の結果より、本章では以後正孔輸送層である導電性高分子モノマーとして *N*-propylpyrrole を用いる事にした。

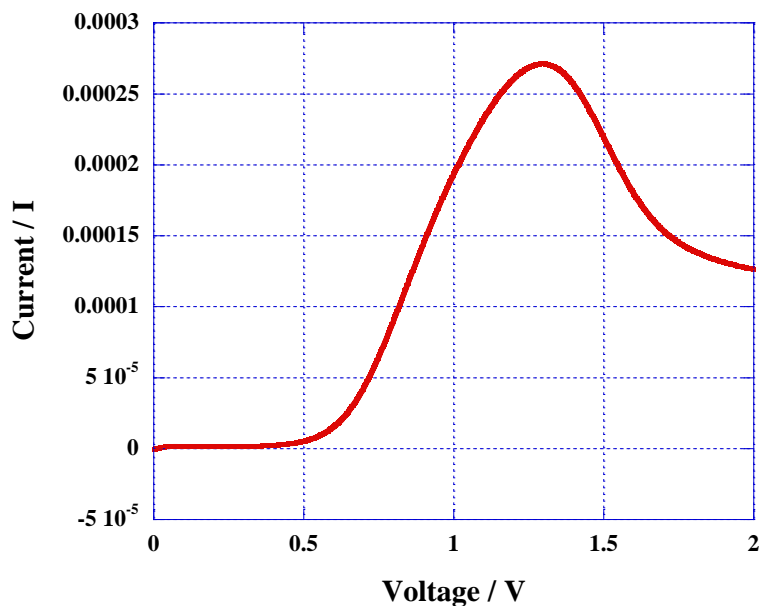


Fig. 5-7 Linear sweep voltammogram for the oxidation of poly(*N*-propylpyrrole) in acetonitrile solution (25 °C).

5-2.5. テンプレートとなるチタニア膜の表面観察

前項までの実験で、poly(*N*-propylpyrrole)が色素増感太陽電池における正孔輸送層としてうまく機能する可能性を示した。本系では、超音波乳化により形成されたモノマー液滴がテンプレート電極であるチタニア電極の細孔に進入しなければならない。本項では、透明電極上に多孔質チタニアを成膜し、得られた電極表面の形状を SEM にて観察した。Fig. 5-8 には、作製したチタニア電極の表面観察結果を示す。チタニア電極の詳細な作製法は実験項に記した。SEM 像より、作製した多孔質チタニア電極表面は様々な大きさの粒塊が入り組んだ複雑な状態であることが確認できた。細孔の大きさはさまざまであり、100 nm 以下の細孔や μm オーダーの細孔も存在していた。第 4 章の実験で作製したモノマー液滴の平均的なサイズは数十~200 nm であることが分

かっているので、超音波乳化法により作製した *N*-propylpyrrole の液滴も十分に多孔質チタニアの細孔に進入できる可能性がある。

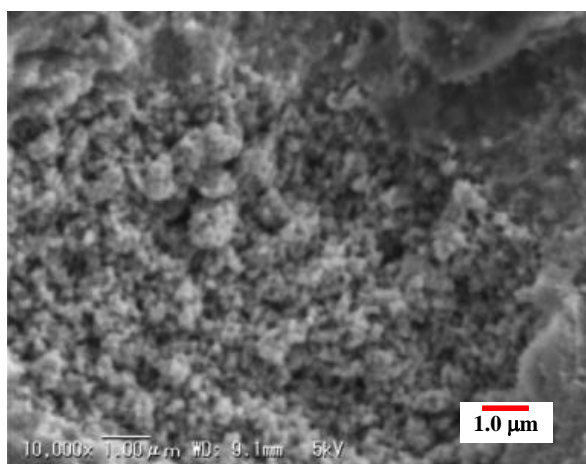


Fig. 5-8 SEM micrograph of titania electrode.

5-2.6. タンデム超音波乳化

本項ではタンデム超音波乳化法を用いる事により *N*-propylpyrrole 液滴の微細化を行った。Fig. 5-9 に、*N*-propylpyrrole モノマーを用いてタンデム超音波乳化処理した際の様子を示した。

まず初めに、*N*-propylpyrrole モノマーを含む水溶液に 20 kHz (5 min) の超音波照射を施すと第 2 章での結果と同様に黄白濁したエマルジョン水溶液を得ることができた。これは、この溶液に可視光の波長よりも大きな 380 nm 以上のモノマー液滴も含まれるため、可視光が一部散乱され溶液は濁ったものと予見される。続いて、このエマルジョン溶液に、さらに 1.6 MHz (5 min) → 2.4 MHz (5 min) と逐次的に超音波処理 (タンデム式) を施すとモノマー液滴は大幅に微細化され、可視光の散乱がない透明なエマルジョン溶液が得られた。引き続き、各種超音波処理条件下におけるモノマー液滴径および粒径分布を動的光散乱法により分析した (Fig. 5-10)。Fig.

5-10a に 20 kHz 単独の超音波乳化により調製されたモノマー液滴の粒径分布結果を示した。この結果より、形成された液滴は多分散であることが明らかとなった。多分散である原因として、モノマーの比重や親疎水性などの影響が考えられる。*N*-propylpyrrole の比重はおおよそ 1.3 であり、前章で検討した EDOT とほぼ同じ値を有してはいるが、長いアルキル鎖を有するために EDOT と比べるとより疎水性であり、水との親和性が低くなったために疎らな液滴分散状態になったものと推察できる。次に、2 段階 (20 kHz → 1.6 MHz) の超音波乳化処理を施すと、液滴が微細化されモノマー液滴の平均粒径は 600 nm となった。2 段階の超音波乳化処理では、20 kHz 単独の超音波の際に見られた大きな液滴はほぼ消失し、600 nm 付近の液滴が大多数となった。引き続き、3 段階 (20 kHz → 1.6 MHz → 2.4 MHz) の超音波乳化処理を施すと更なる液滴の微細化がみられ平均粒径は 200 nm となった。3 段階の超音波乳化処理では 1 段階及び 2 段階で見られた大きな液滴の分布は完全に消失し、可視光の波長よりも小さなモノマー液滴のみがみられた。以上の結果より、タンデム超音波乳化法により形成される液滴径は 100 nm~200 nm であり、前項にて示した多孔質チタニア電極上の細孔に液滴が進入できることが予想される。

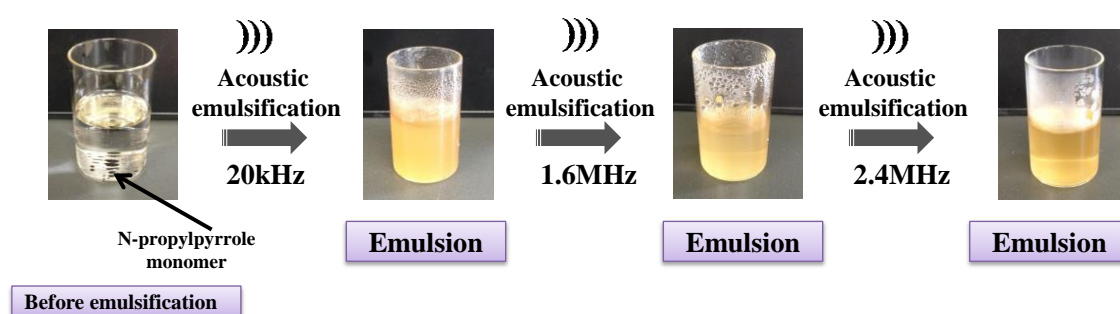


Fig. 5-9 Photographic observations of tandem acoustic emulsification of *N*-propylpyrrole in aqueous electrolyte.

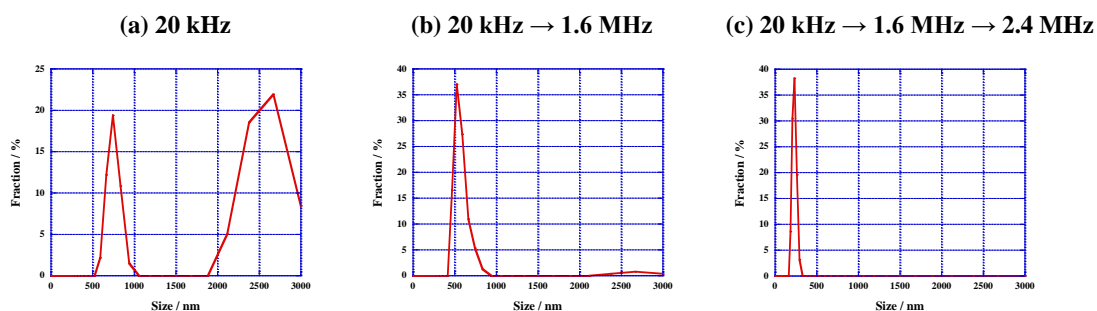


Fig. 5-10 Initial size distributions of *N*-propylpyrrole droplets in acoustically emulsified aqueous solutions (0.02 M EDOT, 1.0M LiClO₄). Emulsification conditions were (a) 20 kHz, 5 min, (b) 20 kHz, 5 min→1.6MHz, 5 min, and (c) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 5 min.

5-2.7. *N*-Propylpyrrole の電解重合膜の観察

前項にて多孔質チタニア電極の表面観察を実施したが、電極表面の細孔は複雑に入り組んでおり、チタニア電極上に poly(*N*-propylpyrrole)を析出させた際の評価が極めて難しいものと考えられる。そこで、本項では、様々な電解メディア（アセトニトリル溶液、1段階の超音波乳化処理にて得られたエマルジョン、3段階の超音波乳化処理にて得られたエマルジョン）を用いて通常の電解重合により poly(*N*-propylpyrrole)膜を作製し、析出した poly(*N*-propylpyrrole)の粒塊を観察することによって、多孔質チタニア内部における poly(*N*-propylpyrrole)の形状について推論した。

Fig. 5-11 には、 2.0×10^{-2} C の通電量により作製した各種重合膜における SEM 像を示す。Fig. 5-11a より、アセトニトリル中で得られた重合膜は 1 μm 程の大きな粒塊から構成されており、膜の広い範囲にわたって粗い表面状態であることが明らかとなった。1段階の超音波乳化工程を経て作製した重合膜はアセトニトリル中で作製したものよりも大きな粒塊によって構成されており、1 μm を超える粒塊もみられる結果となった。これに対し、タンデム乳化処理工程を経て作製した重合膜は、1段階のものよりも小さい粒塊から構成されており、また非常にパッキング

性に富んだ構造であることが明らかとなった。また、膜中の粒塊の大きさはタンデム超音波乳化法により得られたモノマー液滴の粒径（平均粒径：200 nm 程度）を反映した大きさであることも確認できた。これらの結果は、第3章で示した結果と同様のものではあった。以上の結果及び、第3章、第4章で示した結果を踏まえると、タンデム超音波乳化法を利用して調製されたエマルジョン溶液は、液滴径が小さく、多孔質チタニア電極の細孔内部に進入していくものと考えられる。

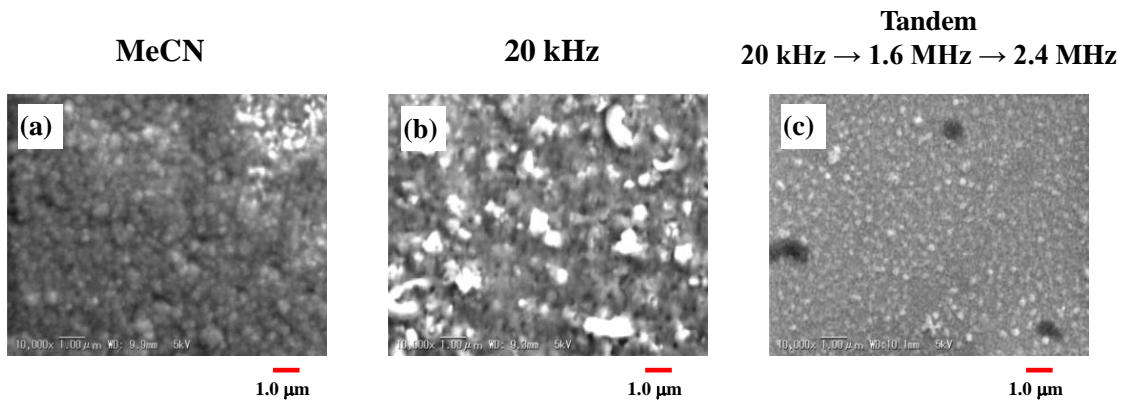


Fig. 5-11 SEM images of poly(*N*-propylpyrrole) films electropolymerized from (a) acetonitrile solution (0.01 M *N*-propylpyrrole, 1.0 M LiClO₄ : 0.05 C) and (b and c) acoustically emulsified solutions (0.01 M EDOT, 1.0 M LiClO₄). Emulsification conditions were (b) 20 kHz, 5 min: 0.02 C and (c) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 5 min : 0.02 C. The scale bar of inset images is 1.0 μm.

5-2.8. 色素の選定

本項では、固体型色素増感太陽電池で用いる色素の検討を行った。作動原理からも明らかなように、高効率な増感色素として求められる性質としては、①太陽光スペクトルの広い波長範囲の光を吸収することができること、②励起された状態から半導体への電子移動が効果的に起こることなどである。これまで、様々な化合物が増感色素として報告されているが、その中でも最も広く使われているのがルテニウム色素である。そこで本研究でも、ルテニウム色素を第一候補として考えた。ルテニウム色素の優れたいくつかの特徴を以下に示す。

- I. 可視光領域に Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) に起因する大きな吸収を持つこと。
- II. 酸化還元によりルテニウムが 2 価と 3 価に変化するが、電子軌道の形が大きく変わらず構造が安定であること。

などが挙げられる。一方で、金属を含まない有機色素も色素増感太陽電池の光増感剤として用いる事が可能であり、近年では有機色素を用いた色素増感太陽電池の開発が盛んにおこなわれている。以下に有機色素の優れた特徴を示す。

- I. ルテニウム色素に比べて資源的制約が少ない。
- II. $\pi\pi$ 遷移による高いモル吸光係数を有する。
- III. 構造が多様で、修飾や改良がしやすい。

本研究では、エマルジョン溶液中で光電解重合を行うことにより導電性高分子を析出させる。色素に求められる条件として、チタニアに吸着した色素が水にさらされた場合に溶解しないものが望ましい。しかしながら、一般的なルテニウム色素が水溶性であることから、色素増感太陽電

池は禁水条件下で作製される。そこで、本項では多孔質チタニア電極上に色素を吸着させ、得られた色素/チタニア電極を水に浸し、水中に色素が溶けだすか否かの検討を行った。実験で用いた色素を以下に示す。

ルテニウム色素

- A) tris(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) dichloride ([Ru-470](#))
- B) *cis*-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium ([N-719](#))

有機色素

- C) (5-[[4-[4-(2,2-Diphenylethenyl)phenyl]-1,2,3-3a,4,8b-hexahydrocyclopent[b]indol-7-yl]methylene]-2-(3-ethyl-4-oxo-2-thioxo-5-thiazolidinylidene)-4-oxo-3-thiazolidineacetic acid) ([D-149](#))

まず初めに、Ru-470 を用いて実験を行った。吸着の詳細なプロセスは実験項に記載した。その結果、Ru-470 はチタニア表面へ吸着しなかった。次に、N-719 を用いて実験を行った。N-719 の吸着時間は3時間が望ましいと報告されているので、3時間の吸着の後に得られたN-719色素/チタニア電極を水に浸すとN-719色素は水に溶解した (Fig. 5-11, Entry 1)。そこで、色素の吸着量を増やすために、色素の吸着時間を12時間に延ばし、さらに色素吸着処理後に3時間以上自然乾燥させる実験を行った。その結果、得られたN-719色素/チタニア電極を水に浸しても色素が水に溶解することはなかった (Fig. 5-11, Entry 2)。これは、色素吸着の時間が延長されたことによって、色素の吸着量が向上したためと考えられる。引き続き、D-149を用いた実験を実施した。D-149のチタニアに対する吸着能は高く、3時間の吸着時間で十分にチタニア上に吸着した。また、D-149色素/チタニア電極を水に浸した場合でも色素が溶解することはなかった (Fig. 5-11,

Entry 3)。以上の実験結果より、固体型色素増感太陽電池の作製には N-719 色素と D-149 色素を用いることにした。

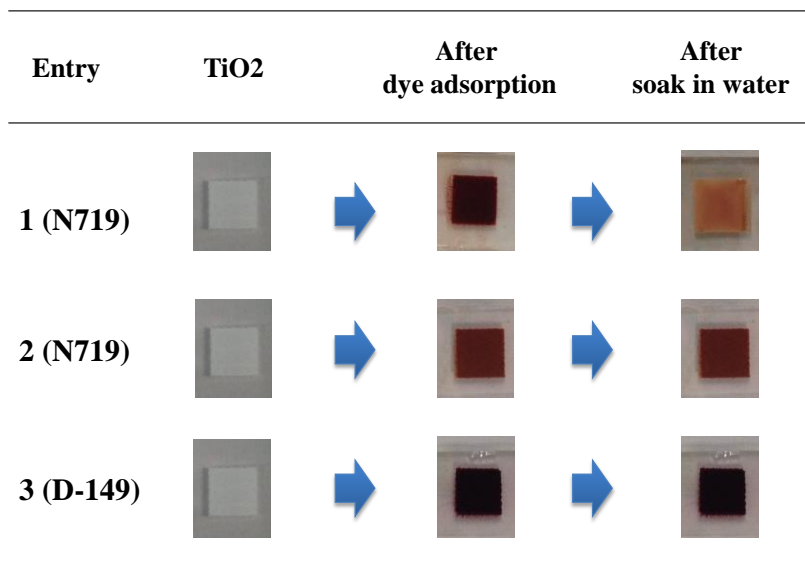


Fig. 5-11 Photographic observation of dye adsorbed titania electrodes before and after immersing in water.

5-2.9. エマルション溶液を用いた光電解重合

前項までの実験にて、本実験で使用する導電性高分子モノマー及び色素の検討を行った。本項では、実際に *N*-propylpyrrole モノマーを用いた光電解重合を実施し、色素/チタニア電極上に導電性高分子（正孔輸送層）を形成させた。

光電解重合を行う際の光源は、ソーラーシミュレーターを用いた。光電解重合を行う際、チタニアの励起が起こらないように 480 nm 以下の光をカットできるフィルターを光源部分に設置し実験を行った。

Fig. 5-12 には、それぞれの乳化条件により作製したエマルジョン溶液中を用いて N-719 色素/チタニア電極上で光電解重合した際の電流-時間曲線を示す（定電位電解(0.1 V vs. SCE)）。通電量はいずれの電解媒体を用いた場合でも 2.0×10^{-2} C とした。その結果、3 段階の超音波乳化処理を経て調製されたナノエマルジョン溶液を用いて光電解重合を行った場合、目標の通電量に達するまでの時間が早いことが明らかとなった。タンデム超音波乳化法によって形成される液滴は、単独の超音波乳化工程により形成される液滴と比べて小さいために液滴の移動度は速くなるものと考えられる。従って、粒径の小さな液滴はチタニア細孔内に効率良く充填され、結果として迅速な重合が行われたものと考えられる。引き続き、D-149 色素/チタニア電極を用いて光電解重合した際の電流-時間曲線を Fig. 5-13 に示す。その結果、N-719 色素を用いた場合と同様の挙動がみられた。N-719 色素を用いた場合の電流値は、D-149 色素のものよりも高いものとなった。これは、D-149 色素が N-719 色素と比較して溶媒である水に対して溶解せずに安定であるためと考えられる。Fig.5-14 に *N*-propylpyrrole を用いた光電気重合の概念図を示す。

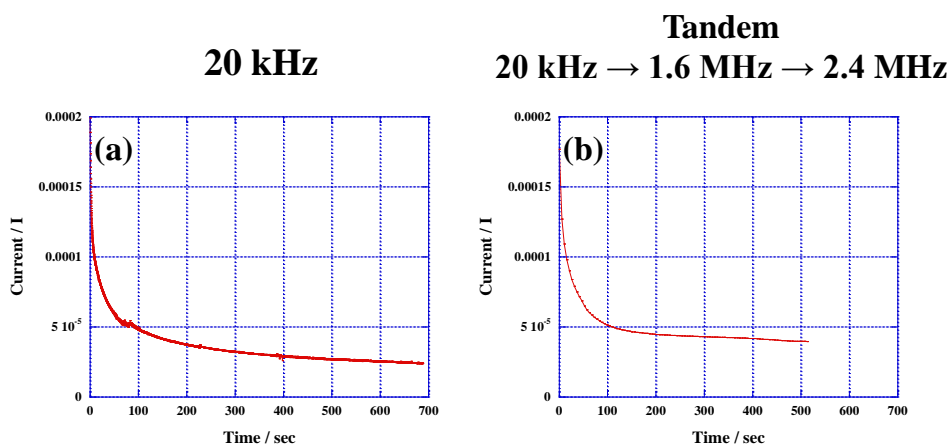


Fig. 5-12 Current-time curve for the constant-potential photoelectropolymerization using N-719/titania electrode in emulsified solution. Emulsification conditions were (a) 20 kHz, 5 min and (b) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 5 min.

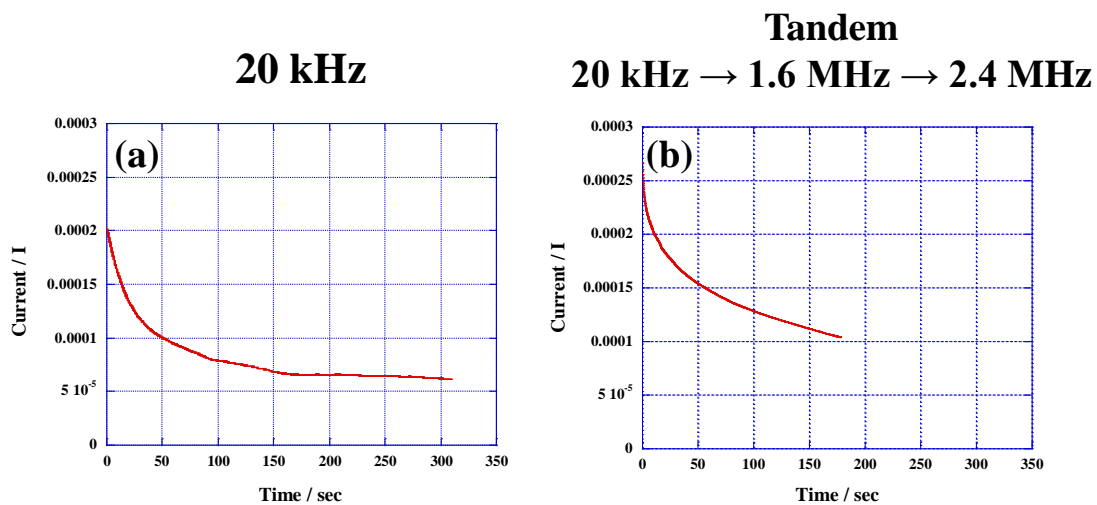


Fig. 5-13 Current-time curve for the constant-potential photoelectropolymerization using D-149/titania electrode in emulsified solution. Emulsification conditions were (a) 20 kHz, 5 min and (b) 20 kHz, 5 min → 1.6 MHz, 5 min → 2.4 MHz, 5 min.

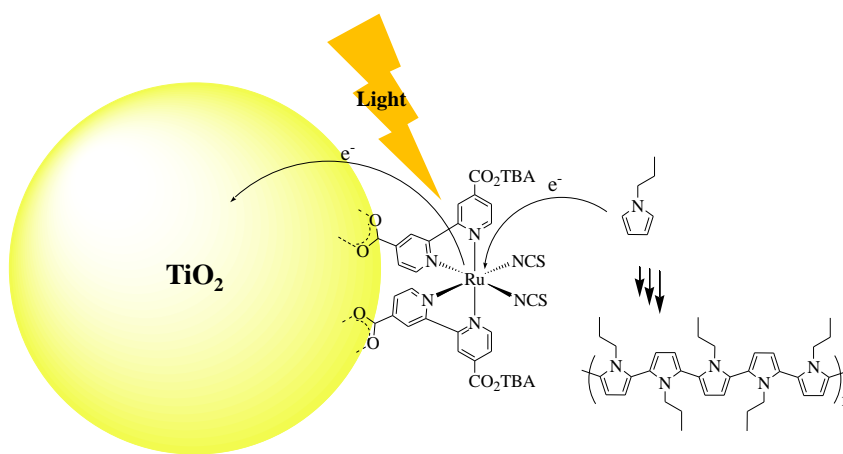


Fig. 5-14 Schematic presentation of photoelectropolymerization of *N*-propylpyrrole.

5-2.10. 固体型色素増感太陽電池の性能評価

前項にて、光電解重合を行うことにより色素/チタニア電極上に正孔輸送層を析出させることに成功した。そこで本項では、各種得られた色素/チタニア/正孔輸送層電極を用いて固体型色素増感太陽電池を作製し性能評価を行った。また、本項では比較実験として、従来法であるアセトニトリルを電解重合溶媒に用いて作製した固体型色素増感太陽電池も用意し、同様に性能評価を実施した（詳細な作製法は実験項に記した）。

まず始めに、N-719 色素を用いた各種固体型色素増感太陽電池の I-V 曲線と発電効率を Fig. 5-15 及び Table 5-2 に示す。その結果、タンデム超音波乳化工程を利用して固体型色素増感太陽電池作製した場合、他のものと比べ発電効率が向上することが明らかとなった。また、発電効率のみならず、短絡電流や開放電圧においても他のものを凌ぐ結果であることもわかった。前項において電解重合により得られた導電性高分子のモルフォロジーを観察した際に、最も緻密なものはタンデム超音波乳化工程を経て得られた膜であることを示した。つまりナノエマルジョン溶液を用いる事で、多孔質チタニア内に疎水性モノマーが侵入し、そのものを一気に重合することで色素と導電性高分子との接触界面が密接なものになり発電効率が向上したものと考えられる。一方 20 kHz 単独の超音波乳化工程を経て作製した固体型色素増感太陽電池セルは、発電効率が低い結果となった。これは、超音波乳化により形成される液滴径が μm オーダーであるので、細孔内部に液滴が進入しづらくなり結果として低くなったものと予想される。また、従来法であるアセトニトリルを溶媒に用いて作製した固体型色素増感太陽電池は、フィルファクター（FF）は高い値を示したものの、他の値は、タンデム超音波乳化工程を経て作製した固体型色素増感太陽電池よりも低いものとなった。これは前述したように、ポリマーのモルフォロジーが影響しているものと考えられ、重合膜がタンデム超音波乳化工程を経て作製した固体型色素増感太陽電池よりも粗いことに起因しているものと予想される。

続いて、D-149 色素を用いた各種固体型色素増感太陽電池の I-V 曲線と発電効率を Fig. 5-16 及

び Table 5-3 に示す。結果より、D-149 色素を用いた場合でも N-719 色素の時と同様の傾向が見られた。しかしながら、D-149 色素を用いた場合では N-719 色素のものとは比べると、低い発電効率であった。これは、前項でも述べたように、D-149 色素の吸収波長が N-719 色素よりも少ない為だと考えられる。

以上の結果より、ナノエマルジョン溶液を用いて作製した固体型色素増感太陽電池は、従来法によって作製したものよりも高い発電効率を示すことが明らかとなった。

Table 5-2. Photovoltaic performance of solid state dye sensitized solar cells based on N-719, and with three electrolytes

	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	FF	η ($\times 10^{-3}$, %)
MeCN	0.05	0.12	0.22	1.1
Single	0.02	0.07	0.07	0.3
Tandem	0.08	0.13	0.18	1.7

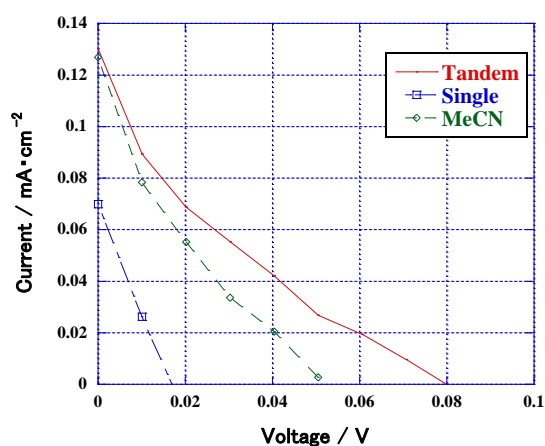


Fig. 5-15 Current density vs. voltage curves of solid state dye sensitized solar cells based on N-719 using different photoelectrochemically deposited poly(*N*-propylpyrrole) hole conductors.

Table 5-3. Photovoltaic performance of solid state dye sensitized solar cells based on D-149, and with three electrolytes

	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	FF	η ($\times 10^{-3}$, %)
MeCN	0.03	0.13	0.16	0.7
Single	0.03	0.09	0.16	0.4
Tandem	0.035	0.19	0.2	1.4

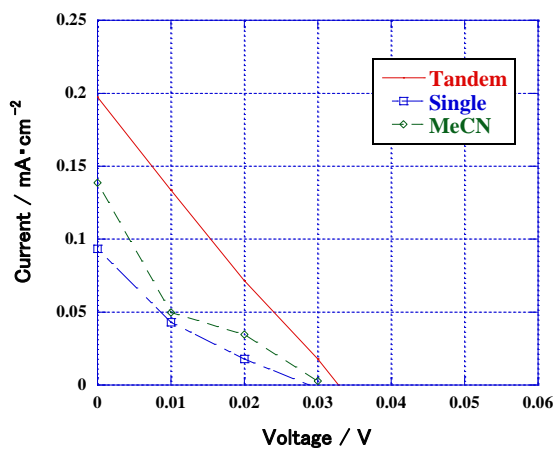


Fig. 5-16 Current density vs. voltage curves of solid state dye sensitized solar cells based on N-719 using different photoelectrochemically deposited poly(*N*-propylpyrrole) hole conductors.

5-3. 結論

本章ではタンデム超音波乳化により調製された疎水性モノマーナノエマルジョン溶液のデバイスへの応用展開について検討するために、これを利用した固体型色素増感太陽電池の作製及び評価を行った。

その結果、タンデム超音波乳化法を用いる事によって作製した固体型色素増感太陽電池は、従来法で作製したものよりも高い発電効率を示すことが分かった。これは、ナノエマルジョン溶液を用いる事で、多孔質チタニア内に疎水性モノマーが侵入し、それを一気に重合することで色素と導電性高分子との接触界面が密接になったためと推察できる。

本章にて達成されたナノエマルジョンを用いたデバイスの創製は、従来の材料合成には見られなかった画期的なものといえる。加えて、ナノレベルの構造制御が超音波という比較的簡便な技術によって達成されたことは意義深く、今後このような手法を材料合成に対し積極的に導入することが強く望まれる。

5-4. 実験項

5-4.1. 試薬

本章において用いた試薬を以下に示す。これらの試薬は市販品をそのまま使用した。

以下の試薬および液化フロンは市販品をそのまま利用した。

- Pyrrole (Aldrich)
- N-Methylpyrrole (関東化学株式会社)
- N-ethylpyrrole (東京化成工業)
- 1-propyl-1H-pyrrole (Aldrich)
- 1-Butanol (東京化成工業)
- t-Butyl Alcohol (Wako)
- チタニウム-2-エチルヘキソキシビス(2-エチル-3-ヒドロキシヘキソキシド) (マツモトファインケミカル株式会社)
- アセトニトリル (MeCN) (和光純薬工業)
- 過塩素酸アンモニウム (LiClO₄) (東京化成工業)
- ルテニウム 535bis-TBA (N719) (SOLARONIX SA)
- Ti-Nanooxide D/SP (SOLARONIX SA)
- tris(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) dichloride ([Ru-470](#)) (SOLARONIX SA)
- cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium ([N-719](#)) (SOLARONIX SA)
- (5-[[4-[4-(2,2-Diphenylethenyl)phenyl]-1,2,3-3a,4,8b-hexahydrocyclopent[b]indol-7-yl]methylene]-2-(3-ethyl-4-oxo-2-thioxo-5-thiazolidinylidene)-4-oxo-3-thiazolidineacetic acid) ([D-149](#))

(Aldrich)

5-4.2. 実験装置

○電極

作用極：色素を吸着させたチタニア電極(2.2.3 参照) (面積 0.25 cm²)

対極：白金電極 2×2 cm²

参照極：飽和カロメル電極 (SCE) (飽和 KCl 水溶液の塩橋を使用)

○測定装置及びその他

電気化学測定機器：モデル 2323 バイポテンシオスタット (ALS Co., Ltd)

走査型電子顕微鏡：VE-8800 (KEYENCE)

イオンコーター：IB-3 (EIKO)

○色素増感太陽電池用機器

- ・スクリーンプリント：MEC-2400E (MITANIMICRONICS.LTD)
- ・光源：USHIO Optical ModuleX MS-35AAA 100 mW/cm¹ (ウシオ電機株式会社)
- ・AGC 色ガラスフィルター Y-48 (AGC テクノグラス株式会社)
- ・小型プログラム電気炉 MMF-1 (アズワン株式会社)
- ・小型振盪木恒温器 PIC-100S (アズワン株式会社)
- ・小型センサー ML-020 (英弘精機株式会社)

5-4.3. *N*-Propylpyrrole のリニアスイープボルタンメトリー

N-Propylpyrrole の酸化電位を測定するために、リニアスイープボルタンメトリー測定を行った。測定は、支持塩として LiClO_4 (1 M) が溶解したアセトニトリル溶液 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) を電解液とし、対極として白金電極 ($2 \times 2 \text{ cm}^2$)、作用極として Pt ディスク電極 ($\phi = 1 \text{ mm}$) を用いて測定した。掃引速度を 2 mVs^{-1} 、掃引範囲を $0 \sim 0.7 \text{ V vs. SCE}$ として行った。

5-4.4. Poly(*N*-propylpyrrole) のリニアスイープボルタンメトリー

Poly(*N*-propylpyrrole) の酸化電位を測定するために、リニアスイープボルタンメトリー測定を行った。支持電解質として LiClO_4 (1 M) が溶解したアセトニトリル溶液 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) を電解液とし、対極として白金電極 ($2 \times 2 \text{ cm}^2$)、作用極として Pt ディスク電極 ($\phi = 1 \text{ mm}$) を用いて測定した。掃引速度を $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、掃引範囲を $0 \sim 0.7 \text{ V vs. SCE}$ として行った。

5-4.5. *N*-Propylpyrrole のタンデム超音波乳化処理

N-propylpyrrole モノマー (10 mM) および LiClO_4 (1 M) を含む水溶液をガラスセル (容量 30 ml) 中に調製した。調製された溶液に対し、まず初めに、20 kHz の周波数の超音波を 5 min 照射した。引き続き、得られたエマルション溶液に、さらに 1.6 MHz (5 min) \rightarrow 2.4 MHz (5 min) と逐次的に超音波処理 (タンデム式) を施し液滴の微細化を行った。

5-4.6. *N*-Propylpyrrole の光電解重合

N-propylpyrrole の光電解重合は、ガラス電解セルを用いて光定電位電解合法により実施した。

USHIO Optical ModuleX MS-35AAA の光源に AGC 色ガラスフィルターY-48 を設置することで 480 nm 以下の波長の光をカットし光電解重合を行った。本章で物性評価を行った各種電解重合膜の作製方法を以下に示す。

[20kHz 単独照射によるエマルジョン溶液から作製した重合膜]

通電量：0.02 C、光電解重合印加電位： $E = 0.1 \text{ V vs. SCE}$ 、電極：N-719 および D-149 色素が吸着したチタニア電極、光源：480～1000 nm ($50 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)

[タンデム超音波乳化法を利用したエマルジョン溶液中から作製した重合膜]

通電量：0.02 C、光電解重合印加電位： $E = 0.1 \text{ V vs. SCE}$ 、電極：N-719 および D-149 色素が吸着したチタニア電極、光源：480～1000 nm ($50 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)

5-4.7. 色素増感太陽電池の作製

色素増感太陽電池の作製手順を Fig. 5-17 に示す。以下に詳細な手順を記す。

- i. 光透明電極にはフッ素ドーパズ (Fluorine doped tin oxide, FTO)膜をコーティングした導電性ガラスを用いた。まず、初めに導電性ガラスを $3 \times 1 \text{ cm}^2$ の大きさにガラスカッターを用いて切断し、電極を用意した。その後、透明電極をアセトニトリル溶液中で超音波洗浄機を用いて 10 min 洗浄した。アセトンで洗浄した後は、導電膜表面に窒素ガスを吹きかけて細かい埃などを落とした。

- ii. 洗浄した導電性ガラス上にチタニアの錯体（ブロッキング層）を成膜した。この工程は、固体型色素増感太陽電池を作製する上で極めて重要な操作である。まず初めに、TC-200（1 ml）と 1-butanol（5.5 ml）の混合溶液を調製し、得られた混合溶液を導電性ガラス上にスピコートにより成膜した。以下にスピコートの条件を示す。

・スピコート条件：回転数 120 rpm（3 sec）→回転数 500 rpm（20 sec）

上記に示した条件で成膜した導電性ガラス電極を 100°C で 3 min 焼結させた後に、450°C で 8 min 再び焼結させブロッキング層の成膜を完成させた。予備実験にて、ブロッキング層の成膜が非常に困難であることが分かっている。前述した工程を 1 回のみで行った場合は、450°C で焼結させた後にブロッキング層を観察するとひび割れていることが分かった。そこで本研究では、450°C で焼結させた後に、もう一度同じ工程を繰り返すことにより膜厚を厚くし、ひび割れが起らないようにした。

- iii. ブロッキング層を成膜した導電性ガラスを用いてチタニアペーストのスクリーン印刷を行った。チタニアペーストの印刷を行うにはペーストの粘度が高い方が好ましい。チタニアペーストはスクリーンプリントを用いて、面積 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ の範囲にペーストを均一な厚さで付着させた。膜厚は、15~20 μm であることが望ましい。次に、チタニアが印刷された導電性ガラスを 100°C で 3 min 焼結させ、溶媒を蒸発させた。その後、450 °C で 10 min 加熱し、導電性ガラス上にチタニアを焼結させた。10 min 焼結させた理由は、それ以上の時間焼結させると、導電性ガラスの抵抗が上がってしまうためである。また、450°C で焼結させた直後は、熱したピンセットで基盤を扱った方が良い。膜厚が 15~20 μm に満たない場合は、もう一度チタニアペーストを塗りなおし、焼結の工程を再び繰り返した。450°C で焼結させ

た基板はゆっくり冷やすことが好ましく、急激に冷やすと、チタニアの膜にクラッキングが入ってしまい、電池として機能しなくなる。

- iv. 色素を含む溶液に 40°C で浸漬させ、チタニア上に色素を吸着させた。以下に、それぞれの色素と吸着時間の関係性を示す。調製された色素溶液は、色素が高価であるため、再利用した。

Ru-470: Ru-470 色素 3.0×10^{-4} mol を pH=11 の NaOH 水溶液に溶解させ、その後、pH=4.35 になるように HCl で中和した。色素は pH=4 以上だと沈殿してしまうので、pH の調整は厳密に行った。調製された溶液にチタニアが成膜された電極を浸漬させ、40°C で 12 h 放置し、3 h 乾燥させた。

N-719: N-719 色素 0.5 mM、アセトニトリル : *t*-ブタノール=1 : 1 で調製された溶液にチタニアが成膜された電極を浸漬させ、40°C で 12 h 放置し、その後 3 h 乾燥させた。

D-149: D-149 色素 0.5 mM、アセトニトリル : *t*-ブタノール=1 : 1 で調製された溶液にチタニアが成膜された電極を浸漬させ、40°C で 3 h 放置し、その後 1 h 乾燥させた。

- v. 対極としては、ガラスに白金をスパッタしたものを用いた。

- vi. 正極上に光電解重合により導電性高分子を成膜させる。

電解条件を以下に記す。

光電解重合 (0.1 mV vs. SCE) : 通電量 : 2.0×10^{-2} C

- vii. 最後に、作製した正極と対極を重ね合わせ、その間にイオン液体(1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfone)imide (EMITFSI)) を含浸させ、空気が入らないようにクリップで固定することで固体型太陽電池セルを完成させた。

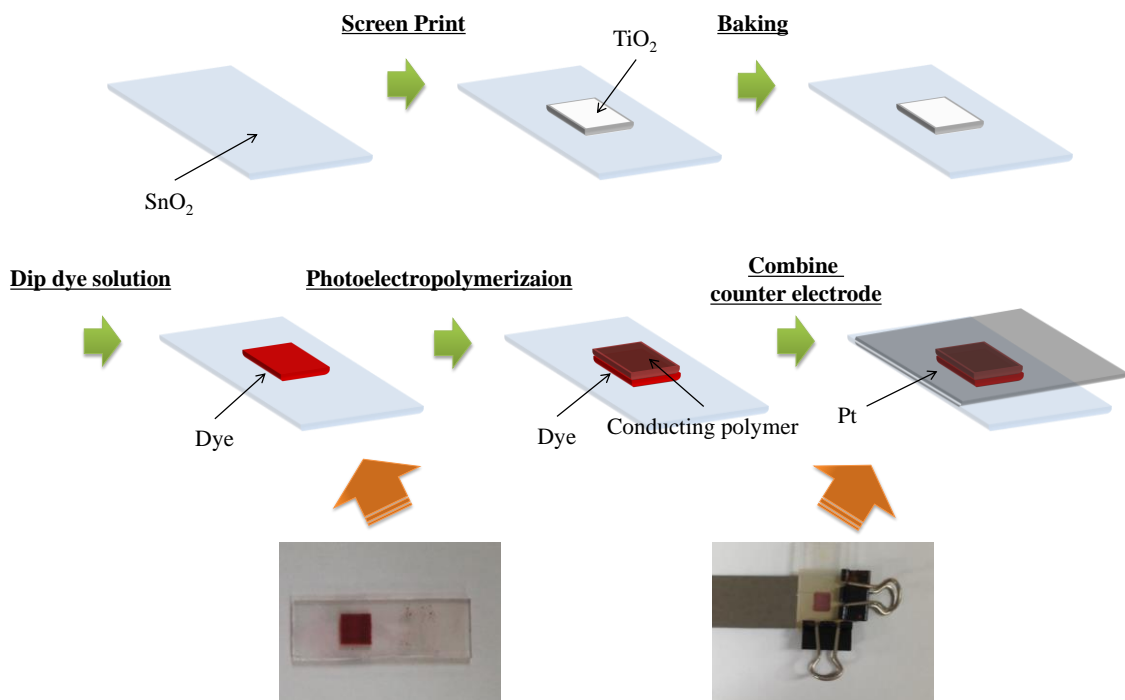


Fig. 5-17 Procedure for preparation of Dye-Sensitized Solar Cell.

5-4.8. 色素増感太陽電池の性能評価

測定用の光源はキセノンランプ ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-1}$)を用いた。短絡電流 (J_{sc})状態から開放電圧 (V_{oc})状態に向けて電位を掃引した際の測定結果と V_{oc} 状態から J_{sc} 状態に向けて電位を掃引した際の測定結果の平均値をその太陽電池の I - V 曲線とした。なお、電流密度の算出の際のセル面積には、チタニア膜の表面積である 0.25 cm^2 を用いた。以下に実験にて測定した固体型色素増感太陽電池セルを示す。

[アセトニトリルを電解媒体とした電解溶液中から作製した重合膜]

通電量：0.02 C、光電解重合印加電位： $E = 0.1 \text{ V vs. SCE}$ 、電極：N-719 および D-149 色素が吸着したチタニア電極、光源：480～1000 nm ($50 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)

[20kHz 単独照射によるエマルジョン溶液から作製した重合膜]

通電量：0.02 C、光電解重合印加電位： $E = 0.1 \text{ V vs. SCE}$ 、電極：N-719 および D-149 色素が吸着したチタニア電極、光源：480～1000 nm ($50 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)

[タンデム超音波乳化法を利用したエマルジョン溶液中から作製した重合膜]

通電量：0.02 C、光電解重合印加電位： $E = 0.1 \text{ V vs. SCE}$ 、電極：N-719 および D-149 色素が吸着したチタニア電極、光源：480～1000 nm ($50 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)

5-5. 参考文献

- (1) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 - 740 (1991).
- (2) M. K. Nazeeruddin, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
- (3) 荒川 裕則、色素増感太陽電池、シーエムシー出版 (2001).
- (4) K. Tennakone, et al., *Semiconf. Sci. Technol.*, **10**, 1689 (1995).
- (5) K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada and S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **26**, 471 (1997).
- (6) K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada and S. Yanagida, *Solor Energy Mater. Solor Cells*, **55**, 113 (1997).
- (7) T. Kitamura, M. Maitani, M. Matsuda, Y. Wada and S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **30**, 1054 (2001).
- (8) J. Xia, N. Masaki, M. L. Cantu, Y. Kim, K. Jiang and S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1258 (2008).
- (9) Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida, *Synthetic metals*, **131**, 185 (2002).
- (10) I. Y. Song, S. H. Park, J. Lim, Y. S. Kwon and T. Park, *Chem. Commun.*, **47**, 10397 (2011).
- (11) H. S. Kim, C. C. Wamser, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **5**, 955 (2006).
- (12) N. C. Strandwitz, Y. Nonoguchi, S. W. Boettcher and G. D. Stucky, *Langmuir*, **26**, 5319 (2010).
- (13) F. D. Angelis, S. Fantacci, E. Mosconi, M. K. Nazeerudin and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 8825 (2011).
- (14) Z. Liu, H. Ojima, Z. Hong, J. Kido, W. Tian and X. F. Wang, *Molecules*, **18**, 3107, (2013).

第 6 章

総括

本論文は「タンデム超音波乳化法を利用した疎水性モノマーのナノエマルジョン溶液の創製と電解重合への応用」と題し、超音波乳化法を活用したナノエマルジョン溶液の創製技術の確立と、それを利用した材料合成プロセス及びデバイス構築について論じているものである。

第二章「タンデム超音波乳化法を利用した透明ナノエマルジョン溶液の調製」では、疎水性モノマーと支持塩を含む水溶液中に周波数の異なる超音波を逐次的に照射するタンデム超音波乳化法の利用により液滴の微細化を図った。その結果、タンデム超音波乳化法を用いる事により、従来の単一の超音波照射では達成しえなかった数十 nm オーダーのモノマー液滴が分散した極めて透明性の高いナノエマルジョンを得ることに成功している。タンデム超音波乳化法は、界面活性剤などに頼らずにモノマー液滴の微細化、透明化を行うものであり、界面活性剤を必要としない材料合成や有機合成をおこなう上で有用な手法になりうることを示した。

第三章「タンデム超音波乳化法を活用する電解重合膜の作製」では、タンデム超音波乳化法により得られた疎水性モノマーのナノエマルジョンを用いて電解重合を実施し、透明導電性高分子膜の作製を試みた。その結果、得られる重合膜はこれを構成する導電性高分子の一次粒子径が極めて小さいためパッキング性が格段に向上し、高い透明性と電気導電性を兼備したものであった。

第四章「タンデム超音波乳化法を利用するテンプレート電解重合」では、疎水性モノマーのナノエマルジョンを利用した導電性高分子材料の構造制御型合成を試みた。タンデム超音波乳化法で調製したナノエマルジョンをテンプレート電解重合の反応媒体に用いれば、微細なモノマー液滴のテンプレート細孔内部への充填を介して高密度な導電性高分子ナノシリンダーができるものと着想し、実験を行った。その結果、ナノエマルジョンを用いた場合、従来法では実現が困難であった「正確なナノ細孔構造の転写」と「強固な導電性高分子ナノシリンダーの作製」を容易に達成することを実証した。

第五章「タンデム超音波乳化法を利用した固体型色素増感太陽電池の創製」では、第四章にて得られた知見に基づき、色素増感太陽電池に用いられる多孔質チタニア内部への導電性高分子形成を試み、これを正孔輸送層として利用した固体型色素増感太陽の作製を実施した。その結果、タンデム超音波乳化法により作製されたナノエマルジョン溶液を用いる事で、多孔質チタニア内に疎水性モノマー液滴が効率的に侵入し、その後これを光電解重合することで色素と導電性高分子との接触界面が密接になり、従来法よりも効率の良い固体型色素増感太陽電池を構築することに成功した。このことから、タンデム超音波乳化法が高性能なデバイス構築においても大変有意義な手法になりうるものといえる。

以上の結果より、本論文では、「タンデム超音波乳化法の確立とナノエマルジョン溶液の作製」および、「タンデム超音波乳化法により調製されたナノエマルジョン溶液を用いた電解重合プロセスの開発と各種デバイス創製技術の構築」が達成されたことを示した。第2章で検討した「タンデム超音波乳化法を利用した透明ナノエマルジョン溶液の調製」で得られた知見は超音波乳化技術の発展を促すものであり、界面活性剤を必要としない材料合成や、有機合成などへの応用に大いに期待できる。また、第3,4,5章にて実施した超音波乳化法により得られたナノエマルジョンを用いたデバイスの創製は、従来の材料合成には見られなかった画期的なものといえる。ナノレベルの構造制御を超音波という比較的簡便な技術によって達成されたことは意義深く、今後このような手法を材料合成に対し積極的に導入することが強く望まれる。

原著論文

- (1) **Koji Nakabayashi**, Fumihiro Amemiya, Toshio Fuchigami, Kenji Machida, Sekihiro Takeda, Kenji Tamamitsu, Mahito Atobe, Highly Clear and Transparent Nanoemulsion Preparation under Surfactant-Free Conditions Using Tandem Acoustic Emulsification, *Chem. Commun.*, **47**, 5765-5767 (2011).
- (2) **Koji Nakabayashi**, Toshio Fuchigami, Mahito Atobe, A new preparation method for clear and transparent nanoemulsion under surfactant-free conditions using tandem acoustic emulsification, *Electrochimica Acta*, in press.
- (3) **Koji Nakabayashi**, Toshio Fuchigami, Mahito Atobe, Preparation of EDOT monomer nanoemulsion using tandem acoustic emulsification and its application to template electrochemical polymerization, in preparation.
- (4) **Koji Nakabayashi**, Toshio Fuchigami, Mahito Atobe, Preparation of EDOT monomer nanoemulsion using tandem acoustic emulsification and its application to solid state dye-sensitized solar cell, in preparation.

関連論文

- (5) **Koji Nakabayashi**, Maya Kojima, Shinsuke Inagi, Yuki Hirai, Mahito Atobe, Size-Controlled Synthesis of Polymer Nanoparticles with Tandem Acoustic Emulsification Followed by Soap-Free Emulsion Polymerization, *ACS Macro Lett.*, **2**, 482-484 (2013). (This article has been introduced in *Chemical & Engineering News: Latest news of Chemical & Engineering News*, June 5, 2013.)
- (6) Keigo Furuta, Hiroya Koyama, Seiji Honnma, **Koji Nakabayashi**, Mahito Atobe, Morphological and Electrochemical Properties of 3,4-Substituted Polythiophene Films Prepared by Electrochemical Polymerization, *Electrochemistry*, **81**, 334-336 (2013).
- (7) Ken Sakamoto, **Koji Nakabayashi**, Toshio Fuchigami, Mahito Atobe, Electrochemical and Photoelectrochemical Behaviors of Polythiophene Nanowires Prepared by Templated Electrodeposition in Supercritical Fluids, *Electrochemistry*, **81**, 328-330 (2013).
- (8) Mahito Atobe, Shintaro Ikari, **Koji Nakabayashi**, Fumihiro Amemiya, Toshio Fuchigami, Electrochemical Reaction of Water-insoluble Organic Droplets in Aqueous Electrolytes Using Acoustic Emulsification, *Langmuir*, **26**, 9111-9115 (2010).

成書

- (9) 跡部真人、**中林康治**、超音波乳化法を用いた EDOT ナノエマルジョン溶液の創製と電解重合への応用、PEDOT の材料物性とデバイス応用、サイエンス&テクノロジー、第 4 節、pp 466-471.

特許

1. 発明者：跡部真人、中林康治、町田健治、武田積洋、重合液及びその製造法、この重合液から得られた透明フィルム及び透明電極、出願人：国立大学校法人 東京工業大学および日本ケミコン株式会社、特願 2010-44800、 出願日：2010 年 3 月 1 日
2. 発明者：町田健治、武田積洋、跡部真人、中林康治、固体電解コンデンサの製造方法及び固体電解質コンデンサ、出願人：国立大学校法人 東京工業大学および日本ケミコン株式会社、特願 2010-044801、 出願日：2010 年 3 月 1 日
3. 発明者：跡部真人、中林康治、町田健治、武田積洋、太陽電池用電極体及びその製造方法、この電極体を備えた太陽電池、出願人：国立大学校法人 東京工業大学および日本ケミコン株式会社、特願 2011-080676、 出願日：2011 年 3 月 31 日

国内学会・シンポジウム等における口頭発表

1. ○中林康治（東工大院・学生）・町田健治（日本ケミコン）・武田積洋（日本ケミコン）・玉光賢次（日本ケミコン）・跡部真人（東工大院・准教授）、タンデム超音波乳化法を利用した疎水性モノマーの電解重合、電気化学会第 77 回大会、富山大学、平成 22 年 3 月 29 日。
2. ○中林康治（東工大院・学生）・町田健治（日本ケミコン）・武田積洋（日本ケミコン）・玉光賢次（日本ケミコン）・跡部真人（東工大院・准教授）、タンデム超音波乳化法を利用した疎水性液滴から成るエマルジョン水溶液の透明化と電解重合への応用、平成 20 年電気化学秋季大会、神奈川工科大学、平成 22 年 9 月 2 日。
3. ○中林康治（東工大院・学生）・町田健治（日本ケミコン）・武田積洋（日本ケミコン）・玉光賢次（日本ケミコン）・跡部真人（東工大院・准教授）、タンデム超音波乳化法を利用した疎水性液滴から成るエマルジョン水溶液の透明化と電解重合への応用に関する研究、第 19 回ソノケミストリー討論会、東京工業大学、平成 22 年 10 月 21 日
4. ○中林康治（東工大院・学生）・町田健治（日本ケミコン）・武田積洋（日本ケミコン）・玉光賢次（日本ケミコン）・跡部真人（横国大院・教授）、タンデム超音波乳化法を利用した疎水性モノマーのナノエマルジョン溶液の作製、物性ならびに電解重合への応用、電気化学会第 78 回大会、横浜国立大学、平成 23 年 3 月 26 日
5. ○中林康治（東工大院・学生）・町田健治（日本ケミコン）・武田積洋（日本ケミコン）・玉光賢次（日本ケミコン）・跡部真人（横国大院・教授）、タンデム超音波乳化法を利用した透明ナノエマルジョンの創製と電解重合への応用、日本化学会第 91 春季年会、神奈川大学、平成 23 年 3 月 29 日
6. ○中林康治（東工大院・学生）・町田健治（日本ケミコン）・武田積洋（日本ケミコン）・玉光賢次（日本ケミコン）・跡部真人（横国大院・教授）、タンデム超音波乳化法を利用する透明エマルジョン溶液の作製とその応用、第 35 回有機電子移動化学討論会、九州大学、

平成 23 年 6 月 23 日

7. ○中林康治 (東工大院・学生)・淵上寿雄 (東工大院・教授)・跡部真人 (横国大院・教授)、タンデム超音波乳化法を利用した透明ナノエマルジョンの創成とテンプレート電解重合への応用、日本化学会第 91 春季年会、慶応義塾大学、平成 24 年 3 月 26 日
8. ○中林康治 (東工大院・学生)・小島真耶 (東工大院・学生)・淵上寿雄 (東工大院・教授)・跡部真人 (横国大院・教授)、タンデム超音波乳化法を利用したポリマー微粒子の合成と構造色材料への応用、日本化学会第 91 春季年会、慶応義塾大学、平成 24 年 3 月 28 日
9. ○中林康治 (東工大院・学生)・淵上寿雄 (東工大院・教授)・跡部真人 (横国大院・教授)、タンデム超音波乳化法を利用した **EDOT** モノマーナノエマルジョンの創成とテンプレート電解重合への応用、電気化学会第 79 回大会、浜松アクロシティ、平成 24 年 3 月 30 日
10. ○中林康治 (東工大院・学生)・小島真耶 (東工大院・学生)・柳宏幸 (東工大院・学生)・淵上寿雄 (東工大院・教授)・跡部真人 (横国大院・教授)、タンデム超音波乳化法を利用する分散在フリーナノエマルジョン溶液の創成とその応用に関する研究、第 36 回有機電子移動化学討論会、ルミエール府中、平成 24 年 6 月 21 日。
11. ○中林康治 (東工大院・学生)・町田健治 (日本ケミコン)・武田積洋 (日本ケミコン)・玉光賢次 (日本ケミコン)・跡部真人 (東工大院・准教授)、タンデム超音波乳化法を利用した透明モノマーエマルジョン溶液の創製と電解重合への応用、第 34 回有機電子移動化学討論会、大阪府立大学、平成 22 年 6 月 24 日
12. ○中林康治 (東工大院・学生)・町田健治 (日本ケミコン)・武田積洋 (日本ケミコン)・玉光賢次 (日本ケミコン)・跡部真人 (東工大院・准教授)、タンデム超音波乳化法を利用した透明モノマーエマルジョン溶液の創製と電解重合への応用に関する研究、電気化学会関東支部夏の学校、八王子セミナーハウス、平成 22 年 8 月 26 日
13. ○中林康治 (東工大院・学生)・淵上壽雄 (東工大院・教授)・跡部真人 (横国大院・教授)、タンデム超音波乳化法を利用した透明ナノエマルジョン溶液の作製と電解重合への応用に関する研究、第 12 回 GSC シンポジウム、ベルサール神田、平成 24 年 6 月 12 日
14. ○中林康治 (東工大院・学生)・淵上壽雄 (東工大院・教授)・跡部真人 (横国大院・教授)、タンデム超音波乳化法を利用した **EDOT** モノマーナノエマルジョン溶液の作製と電解重合への応用、第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012、東京工業大学、平成 24 年 10 月 14 日
15. ○中林康治 (東工大院・学生)・淵上壽雄 (東工大院・教授)・跡部真人 (横国大院・教授)、タンデム超音波照射によって得られた疎水性モノマーナノエマルジョンのテンプレート電解重合に関する研究、第 21 回ソノケミストリー討論会、東京工業大学、平成 24 年 11 月 9 日

国際会議等における発表

1. **Koji Nakabayashi**¹, Kenji Matida², Sekihiro Takeda², Kenji Tamamithu², Toshio Fuchigami¹, Mahito Atobe^{1,3}, (¹Tokyo Institute of Technology, ²NIPPON CHEMI-CON Corp,³Yokohama National University), A novel electropolymerization of water-insoluble monomer in aqueous electrolytes using tandem acoustic emulsification, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、Honolulu, Hawaii, USA, December, 15-20, 2010.
2. **Koji Nakabayashi**¹, Kenji Matida², Sekihiro Takeda², Kenji Tamamithu², Toshio Fuchigami¹, Mahito Atobe^{1,3}, (¹Tokyo Institute of Technology, ²NIPPON CHEMI-CON Corp,³Yokohama National University), Preparation of transparent nano-emulsion using tandem acoustic emulsification and its application to electropolymerization、2011 The 20th Annual Meeting of the Japan Society of Sonochemistry, Nagoya University, Nagoya, Japan, November, 2-4, 2011.
3. **Koji Nakabayashi**¹, Kenji Matida², Sekihiro Takeda², Kenji Tamamithu², Toshio Fuchigami¹, Mahito Atobe^{1,3}, (¹Tokyo Institute of Technology, ²NIPPON CHEMI-CON Corp,³Yokohama National University), Preparation of clear and transparent nanoemulsions using tandem acoustic emulsification and their application to electropolymerization、2011 The 10th International Symposium on Organic Reactions, Keio University, Yokohama, Japan, November, 21-24, 2011.
4. **Koji Nakabayashi**¹, Toshio Fuchigami¹, Mahito Atobe^{1,2}, (¹Tokyo Institute of Technology,²Yokohama National University), Study on the preparation of EDOT monomer nano-emulsion using tandem acoustic emulsification and its application to template electrochemical polymerization、63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry in Prague, Czech Republic, August, 19-24, 2012.
5. **Koji Nakabayashi**¹, Toshio Fuchigami¹, Mahito Atobe^{1,2}, (¹Tokyo Institute of Technology,²Yokohama National University), Preparation of nanoemulsion using tandem acoustic emulsification and its application to templated electropolymerization、PRiME 2012, Honolulu, Hawaii, October, 7-12, 2012.

謝辞

本研究の遂行、本論文の執筆ならびに学生生活など多岐にわたり、終始明快かつ適切な御指導および御鞭撻を賜りました横浜国立大学 跡部真人 教授に心より深く感謝いたします。大変有意義な研究生生活を送ることができました。重ねて御礼申し上げます。

本研究に際して、有益な御助言を頂きました本学 淵上寿雄 特命教授に心より感謝いたします。

本研究の遂行はもとより、研究室生活において貴重な御助言を頂きました本学 稲木信介 講師に厚く御礼申し上げます。

研究者としての生活を身をもって体現して頂きました元本学 雨宮史尋 博士、 沢村享広 博士ならびに 石黒豊 博士に感謝いたします。

動的光散乱光度計を快く使用させて頂いた本学 原雅彦 教授および測定をして頂きました本学 林智広 准教授に感謝いたします。

終始、活発な議論をして頂いた跡部研究室の同期 柏木恒雄 氏に感謝いたします。また、日々の研究室生活において様々な御助言を頂きました、淵上・跡部・稲木研究室の皆様方に感謝いたします。

最後に、本学における研究活動および9年間に及ぶ学生生活は両親ならびに祖父・祖母の多大なる支援なしでは不可能でした。ここに心より感謝の意を表します。

平成 25 年 7 月 2 日